Zur Theorie eines ionischen Photohalbleiters im elektrischen Feld

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Werner Kleih
aus Ravensburg

1980

Zur Theorie eines ionischen Photohalbleiters im elektrischen Feld

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Physik
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Werner Kleih
aus Ravensburg

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1980

Dekan: Prof. Dr. W. Prandl

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Stumpf

2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Wahl

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Definitionen		5
Einleitung		6
1.	Theoretische Grundlagen	9
2.	Elektronenwellenfunktionen bei äußeren Feldern	16
2.1	Statische Elektronenwellenfunktionen bei äußeren Feldern	16
2.2	Dynamische Elektronenwellenfunktionen	26
2.2.1	Linearisierung der Wellenfunktionen	26
2.2.2	Spezialisierung auf das betrachtete Modell	32
3.	Pauli-Master-Gleichung, Bilanzgleichungen und Boltzmanngleichung	38
3.1	Pauli-Master-Gleichung	38
3.2	Ableitung der Bilanzgleichungen	45
3.3	Boltzmanngleichung	58
3.4	Strom-Spannungskennlinie	61
4.	Einteilchenübergangswahrscheinlichkeiten (ÜW)	66
4.1	Struktur der Übergangswahrscheinlichkeiten	66
4.1.1	Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten	67
4.1.2	Strahlende Übergangswahrscheinlichkeiten	71
4.2	Analyse des vibronischen Anteils	73
4.3	Elektronische Matrixelemente der strahlungslosen Übergänge	76
5.	Numerische Ergebnisse	78
5.1	Dynamische Variationsparameter	78
5.2	Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten	83
5.3	Strahlende Übergangswahrscheinlichkeiten	89
5.4	Strom-Spannungskennlinie	92
5.5	Diskussion der Ergebnisse	95

Anhänge

A. Harmonische Phononen und 'dressed phonons' I

B. Eliminierung der Elektronendipole aus $U_n[\tau, \xi_\alpha]$ III

C. Gruppentheoretische Betrachtungen (vgl. z.B. /19/) VI

D. Normierungskonstanten IX

E. Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $c_{\varkappa\varkappa}^{\varkappa'\varkappa'}$ XIV

F. Driftterme XVIII

G. Differentiation der Funktion $\sigma(\mu, \beta)$ XX

H. Elektronische Matrixelemente XXVII

I. Kristall- und Rechenparameter von NaCl XXXV

K. Auswertung der Integrale $\int g_\varkappa(\kappa)\, G(\nu, \ell\mu)\, d\kappa$ XXXVI

Literaturverzeichnis

Definitionen

Wir definieren zur besseren Obersicht einige häufig vorkommende Größen.

e - Elektronenladung

ℓ - Index der l-ten Elementarzelle im idealen Gitter

μ - Index der Ionen in der Elementarzelle

$a_{\ell\mu}$ - Ladung des $\ell\mu$-ten Ions

$R^0_{\ell\mu} =: \ell\mu$ - ideale Gitterposition des $\ell\mu$-ten Kerns

$R^n_{\ell\mu}$ - statische Gitterposition des $\ell\mu$-ten Kerns im gestörten Gitter. Das Elektron befindet sich im Zustand n.

$R_{\ell\mu}$ - aktuelle Gitterposition des $\ell\mu$-ten Kerns

$\ell^i\mu^i$ - Gitterposition der i-ten Störstelle, $1 \leq i \leq n_s$

n_s - Anzahl der Störstellen

$C(r\alpha, \ell\mu) =: |R^0_{r\alpha} - R^0_{\ell\mu}|^{-1}$ Coulombpotential

$\hat{n}_0 := n_0 \sqrt{\frac{\pi}{2\beta m^*}} \cdot \frac{1}{V_0} \phi\left(\sqrt{\frac{m}{2}\beta}\, V_0\right)$ - Normierungskonstante der verschobenen Boltzmanngleichung (3.4.13) /15a/

$\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ - Fehlerintegral

$\sum_{i,j}' = \sum_{i,j} \quad i \neq j$

Einleitung

Unter allen Wechselwirkungen von Halbleitern mit nichtquantisierten äußeren Kräften sind theoretisch und praktisch diejenigen mit elektrischen und magnetischen Feldern am wichtigsten. In dieser Arbeit soll die Wechselwirkung eines Ionenkristalls mit Farbzentren mit einem äußeren homogenen elektrischen Feld untersucht werden.

Unter dem Einfluß eines solchen Feldes werden die elektronischen Zustände verändert: gebundene Zustände zeigen den Stark-Effekt, während das Bandspektrum durch das Auftreten von Wannier-Niveaus verändert wird (Stark-Leiter), wie Wannier /53/ und Callaway /54/ theoretisch zeigten und Koss /55/ experimentell nachweisen konnte[1]. Es wäre daher wünschenswert, mit diesen veränderten Bandfunktionen zu rechnen. Es zeigt sich jedoch (Kapitel 3 dieser Arbeit, s. auch /52/), daß die Benutzung einfacher Blochfunktionen gerade zur Boltzmann-Gleichung mit dem üblichen Driftterm führt. Da diese grundlegend ist für phänomenologische Berechnungen, wählen wir als Bandfunktionen einfache Blochfunktionen, um unseren Formalismus mit diesen phänomenologischen Berechnungen zu verknüpfen.

Der Stark-Effekt wurde zur Klärung der Struktur des angeregten F-Zustands sowohl theoretisch als auch experimentell eingehend untersucht (vgl. Sieber /13/ und die dortigen Literaturangaben). In Arbeiten jüngeren Datums untersuchen Okkura et al. /57/, Imanaka et al. /58/ und Grassano /59/ den parallelen Stark-Effekt des F-Zentrums in verschiedenen Alkalihalogeniden, den sie wie Sieber /13/ in Anlehnung an Bogan und Fitchen /60/ durch eine Mischung des F^*-Zustandes aus 2s- und 2p-ähnlichen Elektronenzuständen erklären, wobei der 2s-Zustand energetisch etwas tiefer liegt als der 2p-Zustand. Banaii et al. /61/ benützt zur Erklärung des orthogonalen Stark-Effekts eine aus 2p- und 3p-Zuständen gemischte Wellenfunktion, die Beimischungen von 3d-Zuständen enthält.

In der normalen Quantenmechanik wird die Wirkung eines homogenen elektrischen Feldes auf einen Kristall durch eine zeitunabhängige Störungstheorie behandelt,

---

1) vgl. hierzu Tausendfreund /56/

die zum Stark-Effekt führt. Dieses Verfahren vernachlässigt jedoch die Tatsachen, daß sich bei Einschalten des elektrischen Feldes das Spektrum des Kristalloperators qualitativ ändert: Bindungszustände gehen in Kontinuumszustände über.

Um diese Schwierigkeit zu überwinden, benützen wir ein Konzept, wie es von Sieber aufbauend auf der Theorie eines Ionenkristalls von Stumpf /1-5/ und Mitarbeitern /6-14/ angegeben wurde. Zur Beschreibung der Elektronen-Gitterkopplung verwenden wir einen Produktansatz der Gesamtwellenfunktion des Kristalls. Der elektronische Anteil wird sowohl im feldfreien Fall als auch bei der Kopplung an ein elektrisches Feld durch einen Hartree-Fockansatz aus Einteilchenwellenfunktionen gewonnen, um ein einfaches System von Bilanzgleichungen zu erhalten. Die, nicht normierbaren, Kontinuumszustände des Kristalloperators mit äußerem Feld werden durch Bildung eines Wellenpakets in einen Raum mit endlicher Norm projiziert, dessen Zustände als Basissystem für die Entwicklung des Wellenpakets dienen. Dieses Verfahren trägt der physikalischen Bedingung Rechnung, daß die Wellenfunktionen der im Kristallvolumen sich befindenden Elektronen normierbar sein sollten. Die diskreten Basiszustände sind jedoch keine Eigenzustände des Kristalloperators mehr; es werden daher sowohl in einer reversiblen als auch irreversiblen Entwicklung des Systems Nichtdiagonalelemente der Energie auftreten, die zu Obergängen zwischen den verschiedenen Zustandskonfigurationen führen. Diese Obergänge sind dann gerade verantwortlich für den Tunneleffekt.

Um das Zeitskalenpostulat der irreversiblen Thermodynamik (vgl. Kapitel 3) erfüllen zu können, ist es wichtig, ein normierbares Basissystem zu benützen, das für das betrachtete System optimal den stationären Zuständen angepaßt ist. In dem hier benützten Formalismus erfolgt die Anpassung durch die Minimalisierung der entsprechenden Energieerwartungswerte unter Einbeziehung des elektrischen Feldes. Dies führt zu den Feldeffekten an den quasigebundenen Zuständen, wie zum Beispiel dem Stark-Effekt. Da gleichzeitig die Nichtdiagonalelemente zu Tunneleffekten führen, gewinnt man somit unter der Annahme normierbarer Elektronenzustände eine einheitliche Beschreibung von Stark- und Tunneleffekt.

Nach einer kurzen Darlegung der Grundlagen der Theorie wenden wir uns im Kapitel 2 dieser Arbeit der Berechnung der dynamischen Elektronenwellenfunktionen des F- und F'-Zentrums bei äußerem Feld zu. Als Ausgangspunkt benützen wir dabei die

statischen Wellenfunktionen, wie sie von Sieber /13/ und Renn /7/ berechnet wurden.

Kapitel 3 folgt einem Konzept von Stumpf /39/ (vgl. auch /52/). In ihm werden die Pauli-Master-Gleichung, die Bilanzgleichungen sowie die Boltzmanngleichung abgeleitet, wobei wir von der speziellen Gestalt der Bandfunktionen Gebrauch machen. In Kapitel 4 behandeln wir die Einteilchenübergangsmatrixelemente, die vom Strahlungsfeld, vom stationären elektrischen Feld oder thermisch verursacht werden. Wegen der Wahl der Blochfunktionen des idealen Kristalls als Leitungsbandfunktionen erhalten wir verschiedene Matrixelemente, je nachdem ob der Anfangszustand ein gebundener oder ein Bandzustand ist.

In Kapitel 5 berechnen wir numerisch die Gesamtübergangswahrscheinlichkeiten der in unserem Modell zugelassenen Elektronenübergänge. Aus ihnen können wir experimentell meßbare Größen, die Lebensdauer τ des F-Zentrums und Quantenausbeute η_F bestimmen. Aus den Bilanzgleichungen gewinnen wir die stationäre Leitungselektronenkonzentration, womit wir eine Strom-Spannungskennlinie aufstellen können. Der Vergleich zum Experiment mußte wegen des geringen uns vorliegenden Materials etwas knapp ausfallen.

1. Theoretische Grundlagen

Wir gehen von dem Modell eines Ionenkristalls mit Punktdefekten aus, wie es von Stumpf /1-5/ und Mitarbeitern /6-14/ entwickelt wurde. Folgende grundlegende Näherungen wurden dabei gemacht:

Um die Vorgänge zu behandeln, die sich an einem Störzentrum abspielen, wird der Gesamtkristall als ein Ensemble von Mikroblöcken aufgefaßt, wobei jeder Mikroblock nur eine Anionlücke in seinem Zentrum aufweist. Bei den üblichen Konzentrationen von Störzentren in Alkalihalogeniden ist die Ausdehnung solcher Mikroblocks sehr groß gegen die Gitterkonstande d, so daß Randeffekte und Wechselwirkungen mit anderen Störstellen in erster Näherung vernachlässigt und die umgebenden Mikroblöcke als Wärmebad aufgefaßt werden können. Bei der Berechnung der Elektronenwellenfunktionen kann man daher den Mikroblock als unendlich ausgedehnten Einkristall mit einer Anionlücke betrachten.

In einem weiteren Schritt faßt man viele Mikroblöcke (ca.10^4) zu einem Mosaikblock zusammen /1,5/ und kann damit Prozesse erfassen, die durch die Korrelation größerer Kristallbereiche auftreten, wie z. B. Wechselwirkungen zwischen Störstellen, Wanderungen von Störstellen usw. Ein Realkristall enthält immer noch sehr viele Mosaikblöcke (ca. $10^{15}/cm^3$), so daß deren Behandlung als statistisches Ensemble gerechtfertigt ist.

Durch die Annahme statistischer Unabhängigkeit der einzelnen Mosaikblöcke kann der Einfluß der Umgebung auf einen einzelnen Mosaikblock durch ein Wärmebad idealisiert werden. Zudem steht noch jeder Mosaikblock in Wechselwirkung mit äußeren Feldern. Für eine vollständige Beschreibung der Vorgänge in einem Mosaikblock müssen daher das Gesamtsystem, bestehend aus Mosaikblock, äußeren Feldern und Wärmebad, sowie die Wechselwirkungen der einzelnen Teile betrachtet werden.

Im letzten Schritt schließlich werden die Mosaikblöcke miteinander korreliert, was zum Realkristall führt und es erlaubt, makroskopische Effekte zu betrachten. Dies würde eigentlich eine Untersuchung des Kontaktmechanismus zwischen den Mosaikblöcken erfordern. Wir umgehen dies jedoch dadurch, daß wir für den Mosaikblock geeignete, periodische Randbedingungen wählen. Dies bedeutet eine

Vernachlässigung von Randeffekten. Es läßt sich jedoch mit diesem Modell makroskopisches, monokristallines Halbleitermaterial beschreiben.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Behandlung eines Alkalihalogenid-Kristalls in einem äußeren, makroskopischen, stationären elektrischen Feld. Entsprechend dem oben Gesagten bildet also der Mosaikblock die Grundlage für die weiteren Untersuchungen.

Der Hamiltonoperator des Mosaikblocks ist gegeben durch

$$\hat{H} := \hat{K} + \hat{S} + \hat{W} + \hat{H}^S + \hat{H}^W \qquad (1.1)$$

mit

- $\hat{K}$ als Energieoperator des gesamten Mosaikblocks (einschließlich äußerer stationärer Felder)
- $\hat{S}$ als Operator des freien Strahlungsfeldes
- $\hat{W}$ als Operator des Wärmebades
- $\hat{H}^S$ als Wechselwirkungsoperator des Mosaikblocks mit dem Strahlungsfeld
- $\hat{H}^W$ als Wechselwirkungsoperator des Mosaikblocks mit dem ihn umgebenden Wärmebad

Die Dynamik des Mosaikblocks wird durch die Schrödingergleichung

$$\hat{H}\,|\Psi(t)\rangle = i\hbar\,|\Psi(t)\rangle \qquad (1.2)$$

bestimmt. Eine spezielle Basis im gesamten Zustandsraum sei definiert durch

$$|n m \nu \varsigma\rangle := |nm\rangle \otimes |\nu\rangle \otimes |\varsigma\rangle \qquad (1.3)$$

wobei

- $|nm\rangle$ die dynamischen Elektron-Gitterzustände mit der Elektronenquantenzahl n und der Gitterquantenzahl m darstellen
- $|\nu\rangle$ die Strahlungsfeldzustände und
- $|\varsigma\rangle$ die Wärmebadzustände bedeuten.

Diese Wahl der Basisvektoren impliziert eine Zerlegung von $\hat{H}$ in einen wechselwirkungsfreien, diagonalen und einen nichtdiagonalen Anteil

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \tag{1.4}$$

Der diagonale Anteil $\hat{H}_0$ ist gegeben durch

$$\hat{H}_0 := \sum_{nm\nu\varsigma} |nm\nu\varsigma\rangle\langle nm\nu\varsigma|\hat{H}|nm\nu\varsigma\rangle\langle nm\nu\varsigma| \tag{1.5}$$

und erfüllt die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}_0 |nm\nu\varsigma\rangle = (\varepsilon_m^n + E_\nu + E_\varsigma)|nm\nu\varsigma\rangle \tag{1.6}$$

wobei die Eigenzustände der einzelnen Subsysteme aus den Eigenwertgleichungen

$$\hat{D}_n |nm\rangle = \varepsilon_m^n |nm\rangle \qquad \text{für den Kristall}$$

$$\hat{S}|\nu\rangle = E_\nu |\nu\rangle \qquad \text{für das Strahlungsfeld} \tag{1.7}$$

$$\hat{W}|\varsigma\rangle = E_\varsigma |\varsigma\rangle \qquad \text{für das Wärmebad}$$

bestimmt werden. Der Nichtdiagonalanteil $\hat{H}_1$ ist definiert durch

$$\hat{H}_1 := -\hat{H}_0 + \hat{H} = \sum_{\substack{nm\nu\varsigma \\ n'm'\nu'\varsigma'}} |nm\nu\varsigma\rangle H_1^{nm\nu\varsigma}{}_{n'm'\nu'\varsigma'} \langle n'm'\nu'\varsigma'| \tag{1.8}$$

mit

$$H_1^{nm\nu\varsigma}{}_{n'm'\nu'\varsigma'} := (1 - \delta_{nm\nu\varsigma,n'm'\nu'\varsigma'}) \langle nm\nu\varsigma|\hat{H}|n'm'\nu'\varsigma'\rangle \tag{1.9}$$

Er stellt eine Störung des Systems dar und führt somit zu Obergängen zwischen den einzelnen Zustandskonfigurationen. Setzt man (1.1) in (1.9) ein und berücksichtigt die Wirkungsweise der einzelnen Operatoren in $\hat{H}$, erhält man mit (1.7)

$$H_1^{nm\nu\varsigma}{}_{n'm'\nu'\varsigma'} = (1-\delta_{nn'}\delta_{mm'})\langle nm|\hat{K}|n'm'\rangle\delta_{\nu\nu'}\delta_{\varsigma\varsigma'} + (1-\delta_{nn'}\delta_{mm'}\delta_{\nu\nu'})\langle nm\nu|\hat{H}^s|n'm'\nu'\rangle\delta_{\varsigma\varsigma'} + (1-\delta_{mm'}\delta_{\varsigma\varsigma'})\langle nm\varsigma|\hat{H}^w|n'm'\varsigma'\rangle\delta_{nn'}\delta_{\nu\nu'} \quad (1.10)$$

Für die weiteren Rechnungen verwenden wir für die Kristallzustände $|nm\rangle$ die in der Literatur übliche adiabatische Näherung. Man geht dabei davon aus, daß die Elektronen der Bewegung der Gitterkerne wegen ihrer geringen Masse adiabatisch folgen, während umgekehrt sich die Gitterkonfiguration bei einer Zustandsänderung der Elektronen nur sehr langsam ändert. Die Kristallzustände in der adiabatischen Näherung sind in der Ortsdarstellung durch sogenannte Born-Oppenheimerprodukte gegeben

$$\langle \nu, R|nm\rangle = \chi_n(\nu,R)\,\varphi_m^n(R) =: |\chi_n\rangle|\varphi_m^n\rangle \quad (1.11)$$

wobei $\chi_n(\nu,R)$ die von den Ionenkoordinaten R und den Elektronenkoordinaten ν abhängige adiabatische Elektronenwellenfunktion, $\varphi_m^n(R)$ die Gitterwellenfunktion darstellt. In der adiabatischen Näherung wird zuerst die Eigenwertgleichung der Elektronenzustände $|\chi_n\rangle^a$ gelöst. Sie ist gegeben durch

$$\hat{h}(\nu,R)\,|\chi_n\rangle^a = \tilde{U}_n(R)\,|\chi_n\rangle^a \quad (1.12)$$

mit dem von den Ortskoordinaten der Kerne abhängigen Hamiltonoperator der Elektronen $\hat{h}(\nu,R)$, der definiert ist durch

$$\hat{K} = \sum_{\{l\mu\}} -\hbar^2(2M_{l\mu})^{-1}\Delta_{l\mu} + \hat{h}(\nu,R) \quad [1)] \quad (1.13)$$

und dem über die Elektronenbewegung gemittelten Potential $\tilde{U}_n(R)$.
Danach wird die Eigenwertgleichung der Gitterzustände gelöst

---

1) $\sum_{\{l\mu\}} = \sum_{l\mu} - \sum_{l'\mu'}$; $l'\mu'$ sind die Koordinaten der Störstellen ($1 \le i \le s$)

$$\left(\sum_{\{\mu\}} -\hbar^2 (2M_\mu)^{-1} \Delta_\mu + \tilde{U}_n(R)\right) | \Psi_m^n \rangle = \tilde{\varepsilon}_m^n \, | \Psi_m^n \rangle \qquad (1.14)$$

Rechentechnisch gewinnt man die Elektronenwellenfunktion durch ein Hartree-Fock-Variationsverfahren, indem man die Gesamtwellenfunktion $| \chi_n \rangle$ durch ein antisymmetrisches Produkt zueinander orthogonaler Einteilchenwellenfunktionen darstellt und anschließend das Energiefunktional

$$U_n[R, \Psi] = \langle \chi_n | \hat{h}(r, R) | \chi_n \rangle \qquad (1.15)$$

minimiert. (Was dies für den Fall mit einem äußeren stationären Feld bedeutet, wird in Kapitel 2.2 dargelegt.) Dieses Verfahren liefert jedoch nicht die exakten Eigenzustände $| \chi_n \rangle^a$, sondern nur genäherte $| \chi_n \rangle$ und ebenso nur einen genäherten Energieeigenwert

$$U_n(R) := \mathrm{Min} \langle \chi_n | \hat{h}(r, R) | \chi_n \rangle \neq \tilde{U}_n(R) \qquad (1.16)$$

Es verbleibt daher ein nichtdiagonaler Anteil $\hat{k}^s$ in der Elektronengleichung (1.12)

$$\hat{h}(r, R) | \chi_n \rangle = \left(U_n(R) \cdot \mathbb{1} + \hat{k}^s \right) | \chi_n \rangle \qquad (1.17)$$

Er ist definiert durch

$$\langle \chi_n | \hat{k}^s | \chi_{n'} \rangle := (1 - \delta_{nn'}) \langle \chi_n | \hat{h}(r, R) | \chi_{n'} \rangle \qquad (1.18)$$

Die Eigenwertgleichung der Gitterschwingungen lautet nun

$$\left(\sum_{\{\mu\}} -\hbar^2 (2M_\mu)^{-1} \Delta_\mu + U_n(R)\right) | \Psi_m^n \rangle = \varepsilon_m^n \, | \Psi_m^n \rangle \qquad (1.19)$$

Die Einteilchenelektronenwellenfunktionen der Störstellen, die auf diese Weise gewonnen werden, sind für den Mikroblock bekannt /7,13/ und sollen auch für den Mosaikblock verwendet werden. Dies bedeutet eine weitere Näherung, da man den Einfluß der Störstellenwechselwirkung auf die Elektronenzustände vernachlässigt. Wie in /5,15/ gezeigt, läßt sich das Hartree-Fock-Energiefunktional

$$U_n[R,T] = \langle \chi_n | \hat{h}(r,R) | \chi_n \rangle$$

zerlegen in

$$U_n[R,T] = U_n^f[R,T] + U_n^w[R,T] \tag{1.20}$$

so daß $U_n^f[R,T]$ keine, $U_n^w[R,T]$ nur Wechselwirkungsterme zwischen verschiedenen Störzentren enthält. Variiert man nur noch bezüglich $U_n^f[R,T]$, so erhält man demzufolge etwas andere Elektronenzustände $|\chi_n\rangle^f$ und Energieeigenwerte $U_n^f(R)$, wobei $|\chi_n\rangle^f$ nun die Elektronenwellenfunktionen des Mikroblocks darstellen /15/. Elektronen- und Gittereigenwertgleichung nehmen dann folgende Gestalt an

$$\hat{h}(r,R)\,|\chi_n\rangle^f = \left(U_n^f(R)\cdot\mathbb{1} + \hat{K}^s\right)|\chi_n\rangle^f \tag{1.21}$$

$$\left(\sum_{l\lambda\mu} -\hbar^2(2M_{\lambda\mu})^{-1}\Delta_{\lambda\mu} + U_n^f(R)\right)|\varphi_m^n\rangle^f = E_m^n\,|\varphi_m^n\rangle^f \tag{1.22}$$

mit

$$\begin{aligned}\hat{K}^s &= \hat{k}^s + U_n^w(R)\cdot\mathbb{1}\\ E_m^n &= \varepsilon_m^n - U_n^w(R^n)\end{aligned} \tag{1.23}$$

Im weiteren rechnen wir aber nur mit dem Operator $\hat{k}^s$, was einer Vernachlässigung der direkten Wechselwirkung zwischen Störstellen gleichkommt. Ferner benützen wir immer die Funktionen $|\chi_n\rangle^f$, unterdrücken aber künftig den Index f. Berücksichtigt man noch die Wirkung des Laplace-Operators im Kristalloperator $\hat{K}$, so läßt sich die Störung (1.8) in der Form

$$\hat{H}_1 = \hat{K}^t + \hat{k}^s + \hat{H}^s + \hat{H}^w \tag{1.24}$$

darstellen. Die von ihr induzierten Übergangsmatrixelemente lauten

$$K^{t}_{\substack{nm\nu\varrho \\ n'm'\nu'\varrho'}} = \sum_{\{\mu\}} -\hbar^2 (2M_\mu)^{-1} [\langle \chi_n | \Delta_\mu | \chi_{n'} \rangle \langle \varphi^n_m | \varphi^{n'}_{m'} \rangle + 2 \langle \chi_n | \nabla_\mu | \chi_{n'} \rangle \times$$

$$\times \langle \varphi^n_m | \nabla_\mu | \varphi^{n'}_{m'} \rangle] (1 - \delta_{nn'} \delta_{mm'}) \delta_{\nu\nu'} \delta_{\varrho\varrho'}$$

$$k^{s}_{\substack{nm\nu\varrho \\ n'm'\nu'\varrho'}} = \langle \varphi^n_m | \langle \chi_n | \hat{h}(x,R) | \chi_{n'} \rangle | \varphi^{n'}_{m'} \rangle (1 - \delta_{nn'} \delta_{mm'}) \delta_{\nu\nu'} \delta_{\varrho\varrho'}$$

$$H^{s}_{\substack{nm\nu\varrho \\ n'm'\nu'\varrho'}} = \langle \chi_n \varphi^n_m \nu | \hat{H}^{s} | \chi_{n'} \varphi^{n'}_{m'} \nu' \rangle (1 - \delta_{nn'} \delta_{mm'} \delta_{\nu\nu'}) \delta_{\varrho\varrho'}$$

$$H^{w}_{\substack{nm\nu\varrho \\ n'm'\nu'\varrho'}} = \langle \varphi^n_m \varrho | \hat{H}^{w} | \varphi^{n'}_{m'} \varrho' \rangle (1 - \delta_{mm'} \delta_{\varrho\varrho'}) \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'} \quad (1.25)$$

Dabei müssen die elektronischen Zustände $|\chi_n\rangle$ bzw. $|\chi_{n'}\rangle$ die Minimalbedingungen für

$$U_n(R) = Min \langle \chi_n | \hat{h}(x,R) | \chi_n \rangle$$

bzw.

$$U_{n'}(R) = Min \langle \chi_{n'} | \hat{h}(x,R) | \chi_{n'} \rangle$$

erfüllen.

Bemerkung zur Bezeichnungsweise:

In den weiteren Ausführungen soll der adiabatische Hamiltonoperator $\hat{h}(x,R)$ bei Anwesenheit äußerer stationärer Felder immer mit $\hat{h}(x,R,\mathcal{E}_a)$ bezeichnet werden, um seine Abhängigkeit von diesen Feldern zu kennzeichnen. $\hat{h}(x,R)$ bleibt für den feldfreien Fall vorbehalten.

2. Elektronenwellenfunktionen bei äußeren Feldern

Für eine Berechnung der Matrixelemente (1.25) müssen die Wellenfunktionen (1.3) des Gesamtsystems explizit bekannt sein. Die Wellenfunktionen des Strahlungsfeldes sind bekannt /24/, diejenigen des Wärmebades werdem im weiteren Verlauf des Formalismus eliminiert werden (siehe Kapitel 3). Es verbleiben demnach die Kristallwellenfunktionen $|\chi_n\rangle|\varphi_m^n\rangle$. In diesem Abschnitt behandeln wir die Elektronenwellenfunktionen. Sie sind wesentlich abhängig von der Elektronengitterkopplung. Bei der hier benützten adiabatischen Kopplung lassen sich zwei Fälle unterscheiden: die statische und die dynamische Kopplung.

Bei der statischen Kopplung wird die adiabatische Elektronen-Gitter-Energie auch bezüglich den Ionenkoordinaten minimiert; man erhält so Gitterruhelagen $\mathcal{R}^n$, die sich von den Idealgitterruhelagen $\mathcal{R}^o$ unterscheiden.
Bei der dynamischen Kopplung hingegen sind die Ionenkoordinaten frei variierbar.

Wie in Abschnitt 2.2 gezeigt, läßt sich die Berechnung der dynamischen Elektronenwellenfunktionen zurückführen auf die Kenntnis der statischen Wellenfunktionen /1,4/. Wir bestimmen daher zuerst diese, wobei wir unterscheiden zwischen einem Kristall, auf den kein äußeres Feld einwirkt und einem, der sich in einem solchen Feld befindet.
Die Gleichung (1.22), aus der die Gitterfunktionen $|\varphi_m^n\rangle$, die sogenannten "dressed phonons" /2/ bzw. ihre harmonische Näherung bestimmt werden, wird in Anhang A behandelt.

2.1 Statische Elektronenwellenfunktionen bei äußeren Feldern

Im feldfreien Fall ist $\hat{h}(\mathcal{K}, \mathcal{R}, \mathcal{E}_a)$ gegeben durch /z.B.5/

$$\begin{aligned}\hat{h}(\mathcal{K}, \mathcal{R}) = &\sum_{i=1}^{N+S} -\hbar^2(2m_i)^{-1}\Delta_{\mathcal{K}_i} + \sum_{\{l\mu\}} e e_{l\mu}\, C(\mathcal{K}_i, \mathcal{R}_{l\mu}) \\ &+\frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N+S,\prime} e^2\, C(\mathcal{K}_i, \mathcal{K}_j) \\ &+\frac{1}{2}\sum_{\{l\mu\}\{k\varsigma\}}^{\prime} e_{l\mu} e_{k\varsigma}\, C(\mathcal{R}_{l\mu}, \mathcal{R}_{k\varsigma})\end{aligned} \tag{2.1.1}$$

e bzw. e_{μ} bedeutet die Ladung des Elektrons bzw. des μ-ten Ionenkerns, r_i bzw. R_{μ} die Ortskoordinaten von Elektron bzw. μ-tem Ionenkern. Der erste Term enthält die kinetische Energie der Elektronen sowie ihre potentielle Energie bezüglich der Ionenkerne, der zweite die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, der dritte schließlich die Coulombwechselwirkung der Ionenkerne.

Die Auswertung des Energiefunktionals sowie die Durchführung der Minimalisation verläuft entsprechend einer von H. Stumpf /3-5/ vorgeschlagenen Methode. Man erhält ein Zustandsspektrum, das gemischt diskret-quasikontinuierlich ist. Die diskreten Zustände sind die gebundenen Störstellenzustände, während die Valenz- und Leitungsbandzustände quasikontinuierlich sind [1].

Bei Anwesenheit eines stationären äußeren Feldes ist der Operator $\hat{h}(r, R, \mathcal{E}_a)$ gegeben durch

$$\hat{h}(r, R, \mathcal{E}_a) := \hat{h}(r, R) + \sum_{i=1}^{N+S} V_a(r_i) + \frac{1}{8\pi} \int \mathcal{E}_a^2(r)\, dr \qquad (2.1.2)$$

Dieser Operator besitzt im Gegensatz zum Operator $\hat{h}(r, R)$ ein vollständig quasikontinuierliches Spektrum, da bei gebundenen Zuständen die entsprechenden Potentiale Randbedingungen erfüllen müßten, die von einem stationären (oder quasistationären) elektrischen Feld ohne künstliche Randbedingungen nicht erfüllt werden. Die Eigenwertgleichung (1.12) hat daher Eigenlösungen $\Psi(r, R, E)$, die nicht diskret normierbar sind.[2]

Da das Feld zu einer Zeit $t=t_o$ eingeschaltet werden soll, ist eine zeitabhängige Beschreibung erforderlich. In einer solchen Beschreibung muß die Elektronenwellenfunktion $\Psi(r, R)$ als Wellenpaket stationärer Eigenlösungen des kontinuierlichen Spektrums dargestellt werden.

$$\Psi(r, R)_{t=t_o} = \int c(E, t_o)\, \Psi(r, R, E)\, dE \qquad (2.1.3)$$

Andererseits sollen sich zur Zeit $t=t_o$ alle Kristallelektronen im Kristall aufhalten, was die Normierungsbedingung

---

1) quasikontinuierlich, da das Mosaikblockvolumen V endlich ist

2) E ist hier ein Parameter für die Energie

$$\int_V \chi(\kappa, R)_{t-t_0} \cdot \chi(\kappa, R)_{t-t_0} \, d\kappa = 1 \qquad (2.1.4)$$

impliziert.

Da aber die Eigenlösungen $\chi(\kappa, R, E)$ in (2.1.3) nicht diskret normierbar sind, müssen die Wichtungskoeffizienten $c(E,t_o)$ über das ganze Energiespektrum ausgebreitet werden, damit die Normierungsbedingung (2.1.4) für $\chi(\kappa, R)$ erfüllbar ist. Dann aber ist $\chi(\kappa, R)$ keine stationäre Eigenlösung des Operators $\hat{h}(\kappa, R, \mathcal{E}_a)$. Die Forderungen, daß $\chi(\kappa, R)$ einerseits stationäre Eigenlösung, andererseits normierbar sein soll, sind daher inkompatibel.

Bei genügend schwachen Feldern, d.h. solchen Feldern, die keine merkbare Feldionisation verursachen, befinden sich alle Elektronen zu allen Zeiten im Kristallgebiet. Aus diesem physikalischen Grund soll $\chi(\kappa, R)$ normierbar sein. Dann läßt sich eine allgemeine Kristallwellenfunktion durch Entwicklung nach einem Satz orthonormaler, also diskret normierbarer, Wellenfunktionen darstellen

$$|\phi(t)\rangle = \sum_{nm} c_{nm}(t) \, |\chi_n(\kappa, R)\rangle |\varphi_m^n\rangle \qquad (2.1.5)$$

Diese Funktionen können jedoch, wie schon dargelegt, keine Eigenfunktionen, also keine stationären Wellenfunktionen des adiabatischen Elektronenenergie-Operators mit Feld sein, so daß Nichtdiagonalelemente der Energie auftreten, die sowohl in einer reversiblen als auch irreversiblen Entwicklung des Systems zu Übergängen zwischen den verschiedenen Konfigurationen $|\chi_n\rangle|\varphi_m^n\rangle$ führen und verantwortlich sind für Effekte wie Tunneleffekt und Leitfähigkeit. Diese Übergänge treten zustätzlich zu jenen auf, die durch Berücksichtigung der nichtadiabatischen Störglieder verursacht werden.

Um das Zeitskalenpostulat der irreversiblen Kinetik (siehe Kapitel 3.1) erfüllen zu können, ist es nötig, ein System von normierbaren Wellenfunktionen zu benützen, das den stationären Zuständen optimal angepaßt ist. Wir wählen daher ein Orthonormalsystem, für das die Nichtdiagonalterme des adiabatischen Kristallenergieerwartungswertes, die durch die Benützung einer diskreten Basis für nicht normierbare Zustände auftreten, minimal werden. Entsprechend dem Fall eines diskreten Spektrums nehmen wir an, daß dies der Fall ist, wenn die

Diagonalterme minimal werden.[1] Wir haben daher entsprechend Kapitel 1 den Erwartungswert der adiabatischen Kristallenergie mit äußerem Feld zu minimalisieren.

Um ein einfaches System von Bilanzgleichungen zu erhalten, benützen wir auch bei der Beschreibung von Feldeffekten eine Hartree-Fock-Darstellung der Elektronenzustände. Sie ist charakterisiert durch einen geeigneten Satz von Einelektronenzuständen. Die geeignete Wahl dieser Einelektronenfunktionen ist bestimmt durch das Minimalprinzip der HF-Darstellung sowie durch das benützte Kristallmodell.

Trotz der grundlegenden Änderung im Charakter des Spektrums des Elektronenenergieoperators $\hat{h}(\varkappa, \mathcal{R}, \mathcal{E}_a)$ gegenüber dem des Operators $\hat{h}(\varkappa, \mathcal{R})$, behalten wir daher dessen Klassifikation der Einelektronenzustände bei, so daß der einzige Unterschied zum feldfreien Fall darin besteht, daß die Minimalbedingung für die Hartree-Fock-Energie das äußere Feld miteinschließt. Wir unterteilen somit die Elektronenzustände wieder in (quasi-) gebundene Zustände und Bandzustände. Für letztere müssen wir Blochfunktionen des idealen Kristalls[2] wählen. Aus folgendem Grund:

Die Reaktionen in den Bändern laufen viel schneller ab als jene an den Störstellen oder zwischen Bändern und Störstellen. Infolgedessen trennen wir die Reaktionen in den Bändern durch eine adiabatische Kopplung ab, was zur Boltzmanngleichung für Leitungsbandelektronen bzw. Valenzbandlöchern führt.
Die Ableitung der Boltzmanngleichung wird im 3. Kapitel durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß die quantenmechanische Form der Boltzmanngleichung nur dann der klassischen Form entspricht[3], wenn für die Einelektronenfunktionen der Bandzustände die Blochfunktionen des idealen Kristalls gewählt werden. Wir sind daher in der Wahl der Bandfunktionen festgelegt.

Um die statischen Störstellenwellenfunktionen des Mikroblocks zu gewinnen, haben wir, wie schon dargelegt, das Energiefunktional

---

1) Für die exakten Wellenfunktionen des diskreten Spektrums werden die Nichtdiagonalglieder identisch 0.
2) mit entsprechender Normierung s. (3.2.17)ff
3) Dies ist deshalb wünschenswert, da die meisten phänomenologischen Rechnungen mit der klassischen Boltzmanngleichung durchgeführt werden.

$$U_n[\mathcal{T}, \mathcal{E}_a] = \langle \chi_n | \hat{h}(\kappa, \mathcal{R}, \mathcal{E}_a) | \chi_n \rangle \qquad (2.1.6)$$

bezüglich der Wellenfunktionen zu minimieren, wobei wir die Gesamtwellenfunktion $|\chi_n\rangle$ durch einen Hartree-Fock-Ansatz der entsprechenden statischen Einelektronenzustände darstellen:

$$|\chi_n\rangle = (N+\tfrac{1}{2})^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda_1 \ldots \lambda_{N+1}}^{P} (-1)^P \mathcal{T}(\kappa_{\lambda_1}) \cdots \mathcal{T}_{k_N s_N}(\kappa_{\lambda_{N+1}}) \qquad (2.1.7)$$

Hierbei bedeutet die Summe $\sum^P$ die Summation über alle möglichen Permutationen, $\mathcal{T}(\kappa_{\lambda_1})$ die Einteilchenwellenfunktion des Störelektrons und $\mathcal{T}_{k_i s_i}(\kappa_{\lambda_j})$, $1 \le i \le R$, $1 < j \le N+1$, die Wellenfunktion eines von N Hüllenelektronen, die auf R Ionen verteilt sind.
(2.1.6) wurde im feldfreien Fall $(\hat{h}(\kappa, \mathcal{R}, \mathcal{E}_a) \equiv \hat{h}(\kappa, \mathcal{R}))$ bereits ausgewertet /5,7,15/, so daß wir uns auf die Zusatzterme, die durch das stationäre elektrische Feld auftreten, beschränken können. Es ist

$$U_n[\mathcal{T}, \mathcal{E}_a] = \langle \chi_n | \hat{h}(\kappa, \mathcal{R}) | \chi_n \rangle + \frac{1}{8\pi} \int \mathcal{E}_a^2(\kappa)\, d\kappa + \int \mathcal{T}(\kappa) V_a(\kappa) \mathcal{T}(\kappa)\, d\kappa$$
$$+ \sum_{\{\ell\mu\}} \sum_{\alpha_{\ell\mu}} \int \mathcal{T}_{\ell\mu\alpha_{\ell\mu}}(\kappa) V_a(\kappa) \mathcal{T}_{\ell\mu\alpha_{\ell\mu}}(\kappa)\, d\kappa + \sum_{\{\ell\mu\}} e_{\ell\mu} V_a(\mathcal{R}_{\ell\mu}) \qquad (2.1.8)$$

wobei

$$V_a(\kappa) := e\, \kappa \cdot \mathcal{E} \qquad (2.1.9)$$

die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit einem Elektron in Dipolnäherung darstellt, und $\mathcal{T}_{\ell\mu\alpha_{\ell\mu}}(\kappa)$ die Wellenfunktion des $\alpha_{\ell\mu}$-ten Elektrons am $\ell\mu$-ten Ion darstellt. Führen wir die elektronischen Dipolmomente

$$m_{\ell\mu} := \sum_{\alpha_{\ell\mu}} e \int S_{\ell\mu\alpha_{\ell\mu}}(\kappa)\, (\kappa - \mathcal{R}_{\ell\mu})\, d\kappa \qquad (2.1.10)$$

sowie die Ionenauslenkungen aus den Idealgitterruhelagen

$$\mathcal{M}_{\ell\mu} := \mathcal{R}_{\ell\mu} - \mathcal{R}^0_{\ell\mu} \qquad (2.1.11)$$

ein, die im Idealgitter jeweils identisch null sind, so ergibt sich aus (2.1.8) (vgl. Anhang B)

$$U_n[\Psi, \mathcal{E}_a] = \langle \chi_n | \hat{h}(\nu, R) | \chi_n \rangle_{m,\mathcal{M}} + \frac{1}{8\pi} \int \mathcal{E}_a^2(\nu)\, d\nu + \int \varrho(\nu) V_a(\nu)\, d\nu$$

$$- \sum_{\{l\mu\}} m_{l\mu} \cdot \nabla\Psi(R^0_{l\mu}) - \sum_{\{l\mu\}} a_{l\mu}\, \mathcal{M}_{l\mu} \cdot \nabla\Psi(R^0_{l\mu}) \qquad (2.1.12)$$

mit

$$\mathcal{E}_a = -\nabla\Psi(R^0_{l\mu})$$

Da sich die Flexibilität der Wellenfunktionen der Ionenschalenelektronen in der Flexibilität der Elektronendipole ausdrückt, läßt sich die Minimalbedingung von $U_n[\Psi, m, \mathcal{M}]$ bezüglich dieser Wellenfunktion äquivalent durch folgende Minimalbedingung ausdrücken /5/:

$$\frac{\partial}{\partial m_{l\mu}} U_n[\Psi, m, \mathcal{M}] = 0 \qquad (2.1.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial \Psi_n} U_n[\Psi, m, \mathcal{M}] = 0 \qquad (2.1.14)$$

Die Lösung dieser Gleichungen ergibt sowohl die Störstellenwellenfunktion Ψ_n als auch die Elektronendipolmomente $m_{l\mu}$ als Funktion von $\mathcal{R}$ bzw. $\mathcal{M}$.
Da wir an den statischen Wellenfunktionen interessiert sind, müssen wir auch noch das Minimum von U_n bezüglich den Ionenauslenkungen $\mathcal{M}$ aufsuchen; dies ergibt die Minimalbedingung

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{R}} U_n[R] = \frac{\partial}{\partial \mathcal{M}} U_n[\mathcal{M}] = 0 \qquad (2.1.15)$$

Die Variationen bezüglich $\mathcal{M}$ bzw. Ψ_n sind unabhängig, so daß (2.1.14) und (2.1.15) vertauscht werden können.
Aus (2.1.13) erhalten wir als Bestimmungsgleichung für $m_{l\mu}$

$$m_{l\mu} = -\gamma \sum_{r\varkappa} g_{r\varkappa, l\mu}\, \nabla_{l\mu} f_{l\mu}(1) \qquad (2.1.16)$$

mit

$$g^{-1}_{r\varkappa,\ell\mu} = \left[\delta_{r\varkappa,\ell\mu} + \gamma \nabla_{r\varkappa} \nabla_{\ell\mu} C(r\varkappa,\ell\mu)\,(1-\delta_{r\varkappa,\ell\mu})\right] \qquad (2.1.17)$$

- γ ist eine reziproke, mittlere phänomenologische Polarisierbarkeit der Ionen- und

$$f_{\ell\mu}(1) := \int \hat{\varrho}(\varkappa)\, C(\varkappa,\ell\mu)\, d\varkappa - \varphi(R^{o}_{\ell\mu})$$

$$+ \sum_{\{k\varsigma\}} a_{k\varsigma}\, \mathfrak{M}_{k\varsigma}\, \nabla_{k\varsigma} C(\ell\mu, k\varsigma)\,(1-\delta_{\ell\mu,k\varsigma}) \qquad (2.1.18)$$

mit der relativen elektronischen Störstellenladungsdichte

$$\hat{\varrho}(\varkappa) := e\,\varrho(\varkappa) - a_{\ell'\mu'}\,\delta(\varkappa - R^{o}_{\ell'\mu'})$$

Entwickelt man die Greenfunktion $g_{r\varkappa,\ell\mu}$ in Potenzreihe

$$g_{r\varkappa,\ell\mu} = \left[\delta_{r\varkappa,\ell\mu} - \gamma \nabla_{r\varkappa} \nabla_{\ell\mu} C(r\varkappa,\ell\mu)\,(1-\delta_{r\varkappa,\ell\mu}) + \cdots\right] \qquad (2.1.19)$$

so läßt sich (2.1.16) entsprechend einer Methode von Gross und Wahl /16/ und Rampacher /10/ zusammenfassen:

$$m_{\ell\mu} = -\,\chi^{e}\, \nabla_{\ell\mu} f_{\ell\mu}(1)$$

mit

$$\chi^{e} := \gamma\,(1+\alpha^{e})^{-1}$$

$$\alpha^{e} := 4\pi\gamma \cdot d^{-3} \qquad (2.1.20)$$

wobei d der Gitterabstand ist.
Setzen wir (2.1.20) in (2.1.12) ein, so zeigt sich, daß $\varphi(R^{o}_{\ell\mu})$ lediglich linear mit $\mathfrak{M}$ verknüpft auftritt.
Aus (2.1.15) erhalten wir somit

$$\sum_{ks} G^{-1}_{r\varkappa,ks}\, \mathcal{M}_{ks} = -\tau\, \nabla_{r\varkappa}\, F_{r\varkappa}(1) \tag{2.1.21}$$

mit

$$G^{-1}_{r\varkappa,ks} := \left[\delta_{r\varkappa,ks} + \tau(1+\alpha_e)^{-1} a_{ks}\, a_{r\varkappa}\, \nabla_{r\varkappa}\, \nabla_{ks}\, C(r\varkappa,ks)(1-\delta_{r\varkappa,ks})\right.$$
$$\left. + \tau b\, \nabla_{r\varkappa}\, \nabla_{ks}\, C(r\varkappa,ks)^{\eta}\right] \tag{2.1.22}$$

und

$$F_{ks}(1) := (1+\alpha_e)^{-1}\left[\int \hat{\varrho}(x)\, a_{ks}\, C(x,ks)\, dx - a_{ks}\, \varphi(R^0_{ks})\right.$$
$$\left. - b\, C(l^i\mu^i,ks)^{\eta}\right] \tag{2.1.23}$$

Dabei ist

$$\tau := (\tau_r^{-1} - \tau_e^{-1})^{-1}$$

und

$$\tau_e := \left(\frac{\alpha_e}{1+\alpha_e}\, a^2_{\lambda\mu}\, \frac{d^3}{2\pi} \sum_{\lambda\mu} R^{-6}_{\lambda\mu}\right)^{-1}$$
$$\tau_r := \left(\frac{1}{18}\, \alpha_\mu\, a^2_{\lambda\mu}\, d^{\eta-1}(\eta-1) \sum_{\lambda\mu} R^{-(\eta+2)}_{\lambda\mu}\right)^{-1} \tag{2.1.24}$$

mit der Madelung-Konstante α_μ und dem phänomenologischen Exponenten η des Austauschterms in (2.1.23).
Aus (2.1.21) ergibt sich die Bestimmungsgleichung für die Auslenkung der Ionen aus der Idealgitterruhelage

$$\mathcal{M}^n_{r\varkappa} = -\tau \sum_{r,\varkappa} G_{r\varkappa,ks}\, \nabla_{ks}\, F_{ks}(1) \tag{2.1.25}$$

Da G außer dem Coulombterm auch noch einen Austauschterm enthält, läßt sich (2.1.25) nicht wie (2.1.16) durch eine Integralnäherung auswerten.

G läßt sich jedoch folgendermaßen darstellen

$$G = G^\circ + G^\circ V G \tag{2.1.26}$$

G° bedeutet die Greenfunktion G ohne Austauschterm V.

(2.1.26) läßt sich iterativ lösen

$$G = G^\circ \sum_{n=0}^{\infty} (VG^\circ)^n$$

G°, das wie g entwickelt werden kann, wirkt in (2.1.26) stets auf einen Gradienten, was immer nur den Faktor

$$\chi^g = \tau (1+\lambda_e)^{-1} \left(1 + 4\pi\tau (d^3(1+\lambda_e))\right)^{-1}$$

ergibt /7/.
Man erhält somit für (2.1.26)

$$\mathcal{M}^n_{r\alpha} = -\sum_{r\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} (\chi^g)^{n+1} (V^n)_{r\alpha,ks} \nabla_{ks} F_{ks}(1) \tag{2.1.27}$$

$(V^n)_{r\alpha,ks}$ ist eine skalare Funktion in R°_{ks}, $R^\circ_{r\alpha}$.

Setzen wir (2.1.20) in (2.1.12) und in den so entstehenden Ausdruck (2.1.27) ein und minimieren $U_n[\Psi, \mathcal{E}_a]$ bezüglich der Störstellenwellenfunktion, so erhalten wir die statischen Wellenfunktionen.

Dieses Verfahren wurde für den Fall ohne äußeres Feld von Schmidt /14/ und Renn /7/ durchgeführt, während Sieber /13/ das äußere Feld miteinbezieht. Für den F-Grundzustand verwendet Sieber eine einfache Pekarsche Funktion mit einem Variationsparameter

$$\Psi_F = (7\pi)^{-\frac{1}{2}} \alpha^{\frac{3}{2}} (1+\alpha r) e^{-\alpha r} \tag{2.1.28}$$

Für den angeregten (F^* -) Zustand benützt er einen Mischzustand aus einer 2s- und einer $2p_z$-artigen Wasserstoffunktion

$$\Psi_{F^*} = N' \left[|\Psi_{2s}\rangle + \beta |\Psi_{2p_z}\rangle \right] \tag{2.1.29}$$

mit

$$|\Psi_{2s}\rangle = \pi^{-\frac{1}{2}} \gamma^{\frac{3}{2}} (1-\gamma r) e^{-\gamma r}$$

$$|\Psi_{2p_z}\rangle = \pi^{-\frac{1}{2}} \delta^{\frac{5}{2}} r \cos\vartheta_r e^{-\delta r}$$

$$\beta = \beta_0' + \Delta\beta(\mathcal{E})$$

$$N' = (1 + \beta_0'^2 + \Delta\beta^2)^{-\frac{1}{2}}$$

Sieber vernachlässigte bei der Auswertung des Energiefunktionals (2.1.12) die durch das Feld bedingte Änderung der Dipolmomente (2.1.20) und Ionenauslenkungen (2.1.27), so daß $U[\Psi]$ lediglich noch über die Dipol-Wechselwirkung $V_a(r)$ und den Parameter β vom stationären Feld abhängt. Demnach ist der Variationsparameter α unabhängig vom äußeren Feld: der vollständig s-symmetrische Grundzustand wird vom äußeren Feld nicht beeinflußt.

Den F'-Zustand setzt Renn /7/ als reinen 2s-Zustand mit antiparallelem Spin an. Da Spin-Wechselwirkungen vernachlässigt werden sollen, ist dieser Zustand ebenfalls unabhängig vom äußeren stationären Feld und in den Ortskoordinaten völlig symmetrisch bezüglich der Elektronen, so daß es genügt, einen Variationsparameter einzusetzen:

$$\Psi_{F'} = (7\pi)^{-1} \varepsilon^3 (1+\varepsilon r_1)(1+\varepsilon r_2) e^{-\varepsilon(r_1+r_2)} \qquad (2.1.30)$$

Die Werte für die statischen Parameter α_0, β_0, γ_0, δ_0, ε_0 übernehmen wir von den zitierten Autoren. Sie sind im numerischen Teil der Arbeit an entsprechender Stelle angegeben.

Bemerkung:

Bei den numerischen Berechnungen der Variationsparameter vernachlässigen beide Autoren /7,13/ die Austauschwechselwirkungen der Störelektronen mit den Hüllenelektronen sowie die Orthogonalitätsbedingungen zwischen deren Wellenfunktionen, um den rechentechnischen Aufwand möglichst gering zu halten.

2.2 Dynamische Elektronenwellenfunktionen

2.2.1 Linearisierung der Wellenfunktionen

Für die dynamischen Elektronenwellenfunktionen wählen wir entsprechend dem statischen Feld einen dem zu untersuchenden Problem angepaßten Satz von Funktionen der Gestalt

$$\Psi_\nu(x) := \Psi_\nu(x, R, \alpha_1^\nu, \cdots, \alpha_{h_\nu}^\nu)$$

$$\nu \in M := [\ell^i \mu^i, \varkappa_j, c, \vec{k}; 1 \le i \le s; 1 \le j \le r] \quad ^{1)} \qquad (2.2.1)$$

mit

$$\alpha_\varepsilon^u = \alpha_\varepsilon^u(n) + \alpha_\varepsilon^u(R, n); \quad 1 \le \varepsilon \le h_\nu \qquad (2.2.2)$$

als von den Ionenkoordinaten abhängigen Variationsparametern, wobei $\alpha_\varepsilon^u(n)$ die als bekannt vorausgesetzten statischen Variationsparameter darstellen. Die adiabatische Energie U_n^f bezüglich der die Wellenfunktionen minimiert werden müssen, ist somit ein Funktional der Variationsparameter

$$U_n^f[R, \Psi^s] = U_n^f[R, \Psi_1 \cdots \Psi_s] = U_n^f[R, \alpha_1' \cdots \alpha_{h_{\nu_1}}', \cdots, \alpha_1^s \cdots \alpha_{h_{\nu_s}}^s]$$

so daß die Minimalbedingung für den dynamischen Fall lautet

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_\varepsilon^u} U_n^f = 0; \quad 1 \le u \le s; \quad 1 \le \varepsilon \le h_u \qquad (2.2.3)$$

Entwickelt man die dynamische Wellenfunktion (2.2.1) um die statischen Ruhelagen

$$X^n = 0; \quad X^n := R_{ks} - R_{ks}^n \qquad (2.2.4)$$

---

1) $\varkappa_j$ bezeichnet den Anregungszustand der $\ell^i \mu^i$-ten Störstelle

erhält man, wenn man annimmt, daß $\Psi_\tau(\kappa, X^n)$ nicht explizit von X^n abhängen soll

$$\Psi_\tau(\kappa, X^n) = \sum_{\nu=0} \frac{1}{\nu!} \sum_{\{\ell'\mu'\}} \cdots \sum_{\{\ell^\nu\mu^\nu\}} X^n_{\ell'\mu'} \cdots X^n_{\ell^\nu\mu^\nu} \cdot$$
$$\cdot \frac{\partial}{\partial X^n_{\ell'\mu'}} \cdots \frac{\partial}{\partial X^n_{\ell^\nu\mu^\nu}} \Psi_\tau(\kappa, \alpha^\tau(X^n))\Big|_{X^n=0} \qquad (2.2.5)$$

und in der linearen Näherung, auf die wir uns im weiteren beschränken wollen

$$\Psi_\tau(\kappa, X^n) = \overset{\circ}{\Psi}_\tau(\kappa, \alpha^\tau(n)) + \sum_{\{\ell\mu\}} X^n_{\ell\mu} \frac{\partial}{\partial X^n_{\ell\mu}} \Psi_\tau(\kappa, \alpha^\tau(X^n))\Big|_{X^n=0} \qquad (2.2.6)$$

wobei $\overset{\circ}{\Psi}_\tau(\kappa, \alpha^\tau(n))$ die bekannte statische Wellenfunktion darstellt und $\alpha^\tau(X^n)$ bzw. $\alpha^\tau(n)$ den gesamten Satz der dynamischen bzw. statischen Variationsparameter bezeichnen soll.
Wegen (2.2.2) ergibt sich aus (2.2.6)

$$\Psi_\tau(\kappa, X^n) = \Psi_\tau(\kappa, \alpha^\tau(n)) + \sum_{\{\ell\mu\}} X^n_{\ell\mu} \sum_{\varepsilon=1}^{h_\tau} \frac{\partial}{\partial X^n_{\ell\mu}} \alpha^\tau_\varepsilon(R, n) \frac{\partial}{\partial \alpha^\tau_\varepsilon} \Psi_\tau(\kappa, \alpha^\tau)\Big|_{X^n=0}$$
$$= \overset{\circ}{\Psi}_\tau + \sum_{\varepsilon=1}^{h_\tau} \lambda^\tau_\varepsilon \Psi^\varepsilon_\tau(\kappa) \qquad (2.2.7)$$

mit

$$\lambda^\tau_\varepsilon := \sum_{\{\ell\mu\}} \frac{\partial}{\partial X^n_{\ell\mu}} \alpha^\tau_\varepsilon(R, n)\Big|_{X^n=0} \cdot X^n_{\ell\mu} \qquad (2.2.8)$$

$$\Psi^\varepsilon_\tau(\kappa) := \frac{\partial}{\partial \alpha^\tau_\varepsilon} \Psi_\tau(\kappa, \alpha^\tau)\Big|_{X^n=0} \qquad (2.2.9)$$

λ^τ_ε bezeichnen wir als linearen Elektron-Phonon-Kopplungskoeffizient. Um ihn zu berechnen, kann man die Extremalbedingung (2.2.3) benützen. Wir entwickeln $U^f_n(X^n, \alpha(X^n))$ um die statischen Ruhelagen $X^n = 0$ und erhalten /5/

$$U^f_n(X^n, \alpha(X^n)) := \left(e^{\hat{\xi}_1 + \hat{\xi}_2} U^f_n\right)\Big|_{X^n=0} =: \left(e^{\hat{\xi}_1 + \hat{\xi}_2} U^f_n\right)_n \qquad (2.2.10)$$

mit den Operatoren

$$\hat{Z}_1 := \sum_{u=1}^{s} \sum_{\varepsilon=1}^{h_\varepsilon} \alpha_\varepsilon^u(R,n) \frac{\partial}{\partial \alpha_\varepsilon^u} \tag{2.2.11}$$

$$\hat{Z}_2 := \sum_{\{l\mu\}} X_{l\mu}^n \frac{\partial}{\partial X_{l\mu}^n} = \sum_{\{l\mu\}} X_{l\mu}^n \frac{\partial}{\partial R_{l\mu}} \tag{2.2.12}$$

Setzt man (2.2.10) in (2.2.3) ein, erhält man als Bestimmungsgleichung für $\alpha_\varepsilon^u(R,n)$, wenn man nur das lineare Entwicklungsglied der Potentialentwicklung berücksichtigt

$$\Big[\sum_{u=1}^{s} \sum_{\varepsilon=1}^{h_\varepsilon} \frac{\partial}{\partial X_{l\mu}^n} \alpha_\varepsilon^u(R,n) \frac{\partial}{\partial \alpha_\varepsilon^u}\Big] \frac{\partial}{\partial \alpha_\tau^\varkappa} U_n^f(X^n, \alpha(X^n))\Big|_{X^n=0} =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial X_{l\mu}^n} \frac{\partial}{\partial \alpha_\tau^\varkappa} U_n^f(X^n, \alpha(X^n))\Big|_{X^n=0} \tag{2.2.13}$$

Wegen der Konstruktion von U_n^f gilt

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_\varepsilon^u} \frac{\partial}{\partial \alpha_\tau^\varkappa} U_n^f(X^n, \alpha(X^n))_n = \delta_{u\varkappa} \frac{\partial}{\partial \alpha_\varepsilon^u} \frac{\partial}{\partial \alpha_\tau^\varkappa} U_n^f(X^n, \alpha(X^n))_n =: a_{\varepsilon\tau} \tag{2.2.14}$$

so daß eine Entkopplung von (2.2.13) bezüglich der verschiedenen Störstellen $1 \le u \le s$ erfolgt.

Mit (2.2.14) ergibt sich daher aus (2.2.13)

$$\frac{\partial}{\partial X_{l\mu}^n} \alpha_\tau^\varkappa(R,n)\Big|_{X^n=0} = -\sum_{\varepsilon=1}^{h_\varkappa} a_{\varepsilon\tau}^{-1} \frac{\partial}{\partial X_{l\mu}^n} \frac{\partial}{\partial \alpha_\varepsilon^\varkappa} U_n^f(X^n, \alpha^\varkappa(X^n))_n$$

und aus (2.2.8) folgt

$$\lambda_\varepsilon^\nu := -\sum_{\{l\mu\}} \sum_{\varepsilon'=1}^{h_\nu} a_{\varepsilon\varepsilon'}^{-1} \Big(\frac{\partial}{\partial X_{l\mu}^n} \frac{\partial}{\partial \alpha_{\varepsilon'}^\nu} U_n^f\Big)\Big|_{X^n=0} \cdot X_{l\mu}^n \tag{2.2.15}$$

Durch die Transformation

$$X_{ls}^n = \sum_t M_{ls}^{-\frac{1}{2}} B_{ls,t}^n q_t^n \; ; \quad 1 \le t \le 3R \tag{2.2.16}$$

werden Normalkoordinaten eingeführt. Sie beschreiben das dynamische Verhalten der harmonischen Eigenzustände der Kristallionen. Zu ihnen zählen auch die zu lokalen Störzentrenschwingungen gehörenden Normalkoordinaten, die diskrete, außerhalb der optischen und akustischen Zweige liegende Frequenzen haben. In Ionenkristallen liegt hauptsächlich eine Kopplung der Störelektronen an die lokalen Schwingungen sowie den langwelligen Teil des optisch-longitudinalen Bandes vor /5/. (Die linearen Kopplungskoeffizienten (2.2.15) sind als Gradienten von longitudinalem Charakter.) Der langwellige Teil des optisch-longitudinalen Bandes ist fast entartet; die Frequenzen der lokalen Schwingungen liegen in der Nähe dieses Bandes. Man kann daher in einer ersten Näherung die vollständige Entartung aller an die Störelektronen ankoppelnden Schwingungen annehmen.

Dies bedeutet

$$B^{n}_{ks,t} = B^{n'}_{ks,t} = B_{ks,t}$$

und mit

$$X^{n'}_{ks} = X^{n}_{ks} + R^{n}_{ks} - R^{n'}_{ks} \qquad (2.2.17)$$

folgt

$$q^{n'}_{t} = q^{n}_{t} + a^{nn'}_{t} \qquad (2.2.18)$$

mit

$$a^{nn'}_{t} = \sum_{\{ks\}} B^{-1}_{t,ks} M^{\frac{1}{2}}_{ks} \left(R^{n}_{ks} - R^{n'}_{ks} \right)$$

Infolge der Entartung des lop-Zweiges ist jedes Eigenvektorsystem y^{n}_{ks}, das aus dem ursprünglichen durch eine unitäre Transformation hervorgeht

$$y^{n}_{ks,i} = \sum_{j} U_{ij} X^{n}_{ks,j}$$

ein gleichberechtigtes System, und ebenso ist

$$Q^{n}_{r} = \sum_{t} U_{r,t} q^{n}_{t}$$

ein gleichberechtigtes System von Normalkoordinaten. /18/

Mit

$$S_{r,ks} := \sum_t U_{r,t}\, B^{-1}_{t,ks}\, M^{\frac{1}{2}}_{ks}$$

$$S^{-1}_{ks,r} = S_{r,ks}\, M^{-1}_{ks} \qquad (2.2.19)$$

ergibt sich aus (2.2.18) bzw. (2.2.15) /14,7/

$$A^{nn'}_r = \sum_t U_{r,t}\, a^{nn'}_t$$

$$= \sum_{\{ks\}} S_{r,ks}\, b_o\, a_{ks}\, \nabla_{ks} \sum_{i=1}^{S} \int [\varphi^n_i(\xi) - \varphi^{n'}_i(\xi)]\, C(\xi, ks)\, d\xi \qquad (2.2.20)$$

bzw.

$$\lambda^u_\varepsilon(R,n) = -\sum_r Q^n_r \sum_{\{ks\}} \sum_{\varepsilon'} S_{r,ks}\, M^{-\frac{1}{2}}_{ks}\, a^{-1}_{\varepsilon\varepsilon'} \left(\frac{\partial}{\partial \lambda^u_{\varepsilon'}} \frac{\partial}{\partial R_{ks}} U^f_n\right)_n \qquad (2.2.21)$$

Wie in /1,6a/ gezeigt wird, spannen die (eventuell linear abhängigen) Vektoren

$$\varphi'_{\lambda\mu}(\eta_i|0) := c^{-1}(\eta_i|0)\, b_o\, a_{\lambda\mu}\, M^{-\frac{1}{2}}_{\lambda\mu}\, \nabla_{\lambda\mu} \int \varphi^n_{\eta_i}(\xi)\, C(\xi, \lambda\mu)\, d\xi \quad ^{1)}$$

$$\varphi'_{\lambda\mu}(\eta_i|\varepsilon) := c^{-1}(\eta_i|\varepsilon)\, b_\varepsilon\, a_{\lambda\mu}\, M^{-\frac{1}{2}}_{\lambda\mu}\, \nabla_{\lambda\mu} \frac{\partial}{\partial \lambda^u_\varepsilon \eta_i} \int \varphi^n_{\eta_i}(\xi)\, C(\xi, \lambda\mu)\, d\xi \qquad (2.2.22)$$

(c^{-1} sind Normierungskonstanten)

den Unterraum der longitudinal-optischen Phononen auf.

Sie spannen daher einen Raum auf, der maximal die Dimension $d \le \sum_i h_{\eta_i} + i$ hat, und erfüllen bezüglich der Störstellenorte die Orthonormalitätsrelationen.

$$\sum_{\{ks\}} \varphi'_{ks}(\lambda^i\mu^i, \varkappa|\varepsilon)\, \varphi'_{ks}(\lambda^j\mu^j, \varkappa'|\varepsilon') = \delta_{ij}\, f(\varkappa\varkappa', \varepsilon\varepsilon');\quad 1 \le i,j \le s$$

mit

$$f(\varkappa\varkappa|\varepsilon\varepsilon) = 1 \qquad (2.2.23a)$$

---

1) $b_o = \frac{e}{\tau}(1+\alpha^e+\alpha^g)^{-1}$ mit der Polarisierbarkeit des Gitters α^g

$\alpha^g := 4\pi e^2/\tau \cdot d^3$

$b_\varepsilon := e/1+\alpha^e$

$$\sum_{\{ks\}} \varphi'_{ks}(\ell'\mu';\varkappa|\varepsilon)\,\varphi'_{ks}(c,\vec{k}\,|\varepsilon') = 0 \qquad (2.2.23b)$$

Für die den Leitungsbandzuständen zugeordneten Eigenvektoren ($\gamma = c\vec{k}$) gilt wegen der gleichen Ladungsdichte der verschiedenen Zustände die lineare Abhängigkeit

$$\varphi'_{ks}(c,\vec{k}\,|\varepsilon) = \varphi'_{ks}(c,k'|\varepsilon) \qquad (2.2.24)$$

so daß wegen der Orthonormalitätsrelationen (2.2.23b) lediglich ein repräsentativer Satz $\varphi'_{ks}(c|\vartheta)$ für alle Leitungsbandzustände gewählt werden muß. Wegen (2.2.23a) müssen die Zustandsvektoren $\varphi'_{ks}(\varkappa|\vartheta)$ lediglich noch bezüglich $\varkappa,\vartheta$ orthonormiert werden. Bezeichnet man den orthonormalen Satz von Basisvektoren, der die Matrix $S_{r,ks}$ darstellt, mit $\varphi_{ks}(\varkappa|\vartheta)$

$$S_{r,ks} = \varphi_{ks}(\varkappa|\vartheta)\,M_{ks}^{\frac{1}{2}}\,;\quad r = \varkappa,\vartheta \qquad (2.2.25)$$

kann man $\varphi_{ks}(r)$ aus den Bedingungen

$$\sum_{\{ks\}} \varphi_{ks}(\varkappa|\vartheta)\,\varphi_{ks}(\varkappa'|\vartheta') = \delta_{\varkappa\varkappa'}\,\delta_{\vartheta\vartheta'} \qquad (2.2.26)$$

als Linearkombination der Vektoren $\varphi'_{ks}(\varkappa|\vartheta)$ schreiben

$$\varphi_{ks}(\varkappa|\vartheta) = \sum_{\varkappa'\vartheta'} c^{-1}{}^{\varkappa'\vartheta'}_{\varkappa\vartheta}\,\varphi'_{ks}(\varkappa'|\vartheta')$$

bzw.

$$\varphi'_{ks}(\varkappa|\vartheta) = \sum_{\varkappa'\vartheta'} c^{\varkappa'\vartheta'}_{\varkappa\vartheta}\,\varphi_{ks}(\varkappa'|\vartheta') \qquad (2.2.27)$$

Stellt man insbesondere $\varphi_{ks}(\varkappa|0)$ nur durch Vektoren $\varphi'_{ks}(\varkappa|0)$ dar (und umgekehrt)

$$\varphi_{ks}(\varkappa|0) = \sum_{\varkappa'} \varphi'_{ks}(\varkappa'|0)\,c^{-1}{}^{\varkappa'0}_{\varkappa 0} \qquad (2.2.28)$$

ergibt sich für die Koordinatenverschiebung der r-ten ($r = \varkappa,\vartheta$) Schwingung:

$$A^{nn'}_{\varkappa,\nu} = \sum_{\{ks\}} \varphi_{ks}(\varkappa|\nu) \sum_{\varkappa''} c(\varkappa''|0) \sum_{\varkappa'\nu} c^{\varkappa'0}_{\varkappa''0}\, \varphi_{ks}(\varkappa'|0)(n_{\varkappa''} - n'_{\varkappa''}) M_{ks}$$

$$= \sum_{\varkappa''} c(\varkappa''|0)\, c^{\varkappa 0}_{\varkappa''0}\, (n_{\varkappa''} - n'_{\varkappa''})\, \delta_{\nu 0}\, M_{ks} \qquad (2.2.29)$$

Lediglich die Normalkoordinaten Q^n_r mit $\nu=0$ erfahren daher eine Koordinatenverschiebung bei dieser speziellen Wahl der Eigenvektoren $\varphi_{ks}(r)$.

Wir erhalten somit aus (2.2.21) mit (2.2.22) und (2.2.27)

$$\lambda^{\varkappa}_{\varepsilon}(R,n) = -\sum_{\varepsilon'} \sum_{\varkappa''\nu''} a^{-1}_{\varepsilon\varepsilon'}\, c(\varkappa|\varepsilon')\, c^{\varkappa''\nu'}_{\varkappa\varepsilon'}\, Q^n_{\varkappa''\nu''} =: \sum_{\varkappa''\nu''} k^{\varkappa''\nu''}_{\varepsilon}\, Q^n_{\varkappa''\nu''} \qquad (2.2.30)$$

Mit

$$\Psi^{\varepsilon}_{\varkappa}(n) = \frac{\partial}{\partial \alpha^{\varkappa}_{\varepsilon}}\, \Psi_{\varkappa}(x, \alpha^{\varkappa})\Big|_{\chi^n=0} \qquad (2.2.31)$$

ist die dynamische Wellenfunktion bekannt:

$$\Psi_{\varkappa}(x, \chi^n) = \Psi^{0}_{\varkappa}(x, \alpha^{\varkappa}(n)) + \sum_{\varepsilon=1}^{h_{\varkappa}} \lambda^{\varkappa}_{\varepsilon}(R,n)\, \Psi^{\varepsilon}_{\varkappa}(n)$$

2.2.2 Spezialisierung auf das betrachtete Modell

Die Ergebnisse von 2.2.1 sollen nun auf das Modell eines Ionenkristalls mit F- und F'-Zentrum angewendet werden.
Wie in Kapitel 2.1 begründet, benützen wir für die Leitungsbandwellenfunktion Ψ^c geeignet normierte ebene Wellen; diese sind unabhängig von Variationsparametern. Daher gilt nach (2.2.22) allgemein

$$\varphi'(c|\vartheta_i) = 0$$

Die Leitungsbandwellenfunktion ist sehr diffus; wir setzen daher auch den Eigenvektor

$$\varphi'(c|0) \sim \nabla_{ks} \int |\Psi^c|^2 C(x, ks)\, d^3x = \Omega^{-1} \nabla_{ks} \int C(x, R^0_{ks})\, d^3x \approx 0$$

Beim F-Zustand sind demzufolge entsprechend den drei möglichen Zuständen -F, F* und Leitungsband- zwei Sätze von Eigenvektoren notwendig

$$\mathcal{Y}'_{ks}(F/\vartheta_i) \quad ; \quad 0 \le i \le h_{\vartheta_F}$$

$$\mathcal{Y}'_{ks}(F^x/\vartheta_j) \quad ; \quad 0 \le j \le h_{\vartheta_{F^x}}$$

beim F'-Zentrum genügt ein Satz

$$\mathcal{Y}'_{ks}(F'/\vartheta_i) \quad ; \quad 0 \le i \le h_{\vartheta_{F'}} \tag{2.2.32}$$

Die dynamischen Wellenfunktionen (2.2.1) setzen wir wie die statischen Wellenfunktionen (2.1.28 - 30) an, jedoch mit dynamischen Variationsparametern α, β, γ und δ. Diese sind definiert durch

$$\alpha := \alpha_0 + \alpha_1(X^n)$$

wobei

$$\alpha_1(X^n)\big|_{X^n=0} = 0$$

gilt. β, γ und δ sind entsprechend definiert. Nach (2.2.7) sind dann die dynamischen Wellenfunktionen in linearer Näherung mit (2.2.9) und (2.2.30) gegeben durch

$$\Psi_F = \Psi^0_F + \alpha_1 \Psi^\alpha_F(n) \tag{2.2.33}$$

$$\Psi_{F^x} = \Psi^0_{F^x} + \gamma_1 \Psi^\gamma_{F^x}(n) + \delta_1 \Psi^\delta_{F^x}(n) + \beta_1 \Psi^\beta_{F^x}(n) \tag{2.2.34}$$

$$\Psi_{F'} = \Psi^0_{F'} + \varepsilon_1 \Psi^\varepsilon_{F'}(n) \tag{2.2.35}$$

Die linearen Elektron-Phonon-Kopplungskoeffizienten ergeben sich nach (2.2.29) zu

$$\alpha_1 = -a^{-1}_{\alpha\alpha}\, c(F/\alpha) \cdot \Big(\sum_{\vartheta=0,\alpha} c^{F\vartheta}_{F\alpha} Q_{F\vartheta} + \sum_{\vartheta'=0,\beta,\gamma,\delta} c^{F^x\vartheta'}_{F\alpha} Q_{F^x\vartheta'} \Big) \tag{2.2.36}$$

$$\varepsilon_1 = -a^{-1}_{\varepsilon\varepsilon}\, c(F'/\varepsilon) \sum_{\vartheta=0,\varepsilon} c^{F'\vartheta}_{F'\varepsilon} Q_{F'\vartheta} \tag{2.2.37}$$

$$\gamma = -\sum_{\varepsilon'=\beta,\gamma,\delta} a^{-1}_{\gamma\varepsilon'} \cdot c(F'|\varepsilon') \Big(\sum_{\vartheta=0,\alpha} c^{F\vartheta}_{F'\gamma} Q_{F\vartheta} + \sum_{\vartheta'=0,\beta,\gamma,\delta} c^{F'\vartheta'}_{F'\gamma} Q_{F'\vartheta'} \Big) \quad (2.2.38)$$

Für γ ist β , γ oder δ einzusetzen.

Für die Berechnung der Größen $a_{\gamma\gamma'}$ benötigen wir die explizite Form des Energieerwartungswertes $U^f_n[m, \Psi_s]$. Der von den Störstellenwellenfunktionen und damit von den Variationsparametern abhängige Anteil ist nach (B.7) durch

$$U^f_n[m, \Psi_s] = -\hbar^2(2m)^{-1} M' \int \Psi^*_n(x_1 \cdots x_M)\, \Delta_{x_1} \Psi_n(x_1 \cdots x_M)\, dx_1 \cdots dx_M \quad (2.2.39a)$$

$$+ e^2/2\, M'(M'-1) \int \Psi^*_n(x_1 \cdots x_M)\, C(x_1, x_2)\, \Psi_n(x_1 \cdots x_M)\, dx_1 \cdots dx_M \quad (2.2.39b)$$

$$+ \sum_{l\mu} a_{l\mu} \int \hat{S}_n(x)\, C(x, l\mu)\, dx \quad (2.2.39c)$$

$$+ eE \int \hat{S}_n(x)\, x \cos\vartheta_x\, dx \quad (2.2.39d)$$

$$- \alpha^e (2+2\alpha^e)^{-1} \int \hat{S}(x_1)\, F(x_1, x_2)\, \hat{S}(x_2)\, dx_1\, dx_2 \quad (2.2.39e)$$

$$+ (1+\alpha_e)^{-1} \sum_{ks} \int \hat{S}(x)\, a_{ks} (m_{ks} \cdot \nabla_{ks})\, C(x, ks)\, dx \quad (2.2.39f)$$

gegeben. M' bedeutet die Zahl der Elektronen am zu betrachtenden Störzentrum. Die Austauschwechselwirkung der Störelektronen mit den Hüllenelektronen wurde vernachlässigt und das elektrische Feld in z-Richtung angenommen.
Zur Vereinfachung der Rechnungen vernachlässigen wir (2.2.39e), da er eine Gittersummation $\sum R_{ks}^{-4}$ enthält, die sehr viel rascher abfällt als die Summation in (2.2.39c). Weiter vernachlässigen wir (2.2.39f), da die Ionenauslenkungen m_{ks} sehr klein sind /14/.
Mit den entsprechend (2.1.28 - 30) gewählten dynamischen Wellenfunktionen gilt nach Renn /7/:

$$U^f_{F'} = 2\, U^f_F(\varepsilon) + 5373 \cdot \varepsilon \,/\, 3136 \quad (2.2.40)$$

wegen

$$\varrho_{F'}(x) = 2(7\pi)^{-1}\varepsilon^3(1+\varepsilon r)^2 e^{-2\varepsilon r} = 2\varrho_F(\varepsilon) \quad 1)$$

Der Zusatzterm in (2.2.40) rührt von der Elektron-Elektron-Wechselwirkung der Störelektronen beim F'-Zentrum her; da er aber nur linear in ε ist, entfällt er bei der Berechnung der Matrix $a_{\varepsilon\varepsilon}$, so daß gilt

$$(a_{\varepsilon\varepsilon})_{F'} = 2(a_{\varepsilon\varepsilon})_F \tag{2.2.41}$$

Die analytische Berechnung der Energieerwartungswerte U_F und $U_{F^\times}$ sowie der von ihnen abgeleiteten Größen $a_{\chi\chi'}$ ist im Anhang D durchgeführt.

Die Normierungskoeffizienten $c(\chi|\vartheta)$ werden mit Hilfe der Orthonormalitätsrelation (2.2.23) bestimmt. Aus

$$\sum_{\{kS\}} \vartheta'(\chi|\vartheta_i)\vartheta'(\chi|\vartheta_i) = 1 = \sum_{\{kS\}} (c^{-1}(\chi|\vartheta_i))^2 M_{kS}^{-1} b_{\vartheta_i}^2 a_{kS}^2 \cdot$$

$$\cdot \nabla_{kS} \frac{\partial}{\partial \alpha_{\vartheta_i}^{\chi}} \left(\int \varrho_\chi(x) C(x, R_{kS})\, dx\right)\Big|_{\chi^n=0} \cdot \nabla_{kS} \frac{\partial}{\partial \alpha_{\vartheta_i}^{\chi}} \left(\int \varrho_\chi(x) C(x, R_{kS})\, dx\right)\Big|_{\chi^n=0}$$

folgt

$$(c(\chi|\vartheta_i))^2 = \sum_{\{kS\}} M_{kS}^{-1} b_{\vartheta_i}^2 a_{kS}^2 \left(\nabla_{kS} \frac{\partial}{\partial \alpha_{\vartheta_i}^{\chi}} \left(\int \varrho_\chi(x) C(x, R_{kS})\, dx\right)\Big|_{\chi^n=0}\right)^2 \tag{2.2.42}$$

Ersetzen wir in (2.2.42) die Ionenmassen M_{kS} durch die mittlere Masse

$$2M_0 = 2M_1 \cdot M_2 (M_1 + M_2)^{-1} \tag{2.2.43}$$

und beachten, daß für Alkalihalogenide

$$a_{kS} = \pm e$$

ist, so erhalten wir

$$(c(\chi|\vartheta_i))^2 = (2M_0)^{-1} b_{\vartheta_i}^2 e^2 \sum_{\{kS\}} \left(\nabla_{kS} \frac{\partial}{\partial \alpha_{\vartheta_i}^{\chi}} \left(\int \varrho_\chi(x) C(x, R_{kS})\, dx\right)\right)^2 \tag{2.2.44}$$

---

1) $\varrho(x) := M' \int \Psi^*(x, x_2 \cdots x_{M'})\, \Psi(x, x_2 \cdots x_{M'})\, dx_2 \cdots dx_{M'}$

2) Es ist $b_{\vartheta_i} = b_0$ für $\vartheta_i = 0$, sonst $b_{\vartheta_i} = b_\varepsilon$

Die analytische Form der einzelnen Konstanten ist wiederum im Anhang D gegeben.

Die Koeffizienten $c_{\alpha\nu}^{\alpha'\nu'}$ der Linearkombinationen (2.2.27) lassen sich mit Hilfe der Orthonormalitätsbedingungen (2.2.26) berechnen. Der erste Vektor der Basis $\{\vartheta(\gamma/\vartheta)\}$ ist frei wählbar; wir legen ihn in Obereinstimmung mit (2.2.28) durch $\vartheta(F|0) = \vartheta'(F|0)$ fest. Die weiteren Basiselemente $\vartheta(\gamma/\vartheta)$ setzen wir als Linearkombinationen der Vektoren der Basis $\{\vartheta'(\gamma/\vartheta)\}$ an. Wir erhalten für das F-Zentrum

$$\begin{pmatrix} \vartheta(F|0) \\ \vartheta(F^x|0) \\ \vartheta(F|\alpha) \\ \vartheta(F^x|\gamma) \\ \vartheta(F^x|\delta) \\ \vartheta(F^x|\beta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & & & & & \\ c_{F^x0}^{F0} & c_{F^x0}^{F^x0} & & & 0 & \\ c_{F\alpha}^{F0} & c_{F\alpha}^{F^x0} & c_{F\alpha}^{F\alpha} & & & \\ c_{F^x\gamma}^{F0} & c_{F^x\gamma}^{F^x0} & c_{F^x\gamma}^{F\alpha} & c_{F^x\gamma}^{F^x\gamma} & & \\ c_{F^x\delta}^{F0} & c_{F^x\delta}^{F^x0} & c_{F^x\delta}^{F\alpha} & c_{F^x\delta}^{F^x\gamma} & c_{F^x\delta}^{F^x\delta} & \\ c_{F^x\beta}^{F0} & c_{F^x\beta}^{F^x0} & c_{F^x\beta}^{F\alpha} & c_{F^x\beta}^{F^x\gamma} & c_{F^x\beta}^{F^x\delta} & c_{F^x\beta}^{F^x\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vartheta'(F|0) \\ \vartheta'(F^x|0) \\ \vartheta'(F|\alpha) \\ \vartheta'(F^x|\gamma) \\ \vartheta'(F^x|\delta) \\ \vartheta'(F^x|\beta) \end{pmatrix} \tag{2.2.45}$$

und für das F'-Zentrum

$$\begin{pmatrix} \vartheta(F'|0) \\ \vartheta(F'|\varepsilon) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ c_{F'\varepsilon}^{F'0} & c_{F'\varepsilon}^{F'\varepsilon} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vartheta'(F'|0) \\ \vartheta'(F'|\varepsilon) \end{pmatrix} \tag{2.2.46}$$

Die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten erfolgt nun, wie schon erwähnt, mit Hilfe der Relationen (2.2.26). Wir erhalten

$$(c_{F^x0}^{F^x0})^2 = (F_{12})^{-1} \; ; \quad c_{F^x0}^{F0} = K_{11} \cdot c_{F^x0}^{F^x0}$$

$$(c_{F\alpha}^{F\alpha})^2 = (F_{23})^{-1} \; ; \quad c_{F\alpha}^{F^x0} = (F_{12})^{-1} \cdot K_{22} \cdot c_{F\alpha}^{F\alpha} \; ; \quad c_{F\alpha}^{F0} = L_{21} \cdot c_{F\alpha}^{F\alpha}$$

$$\left(c_{F^2\gamma}^{F^2\gamma}\right)^2 = (F_{34})^{-1};\quad c_{F^2\gamma}^{FL} = F_{23}^{-1}\cdot K_{33}\cdot c_{F^2\gamma}^{F^2\gamma};\quad c_{F^2\gamma}^{F^2O} = L_{32}\cdot c_{F^2\gamma}^{F^2\gamma};\quad c_{F^2\gamma}^{FO} = M_{31}\cdot c_{F^2\gamma}^{F^2\gamma}$$

$$\left(c_{F^2\delta}^{F^2\delta}\right)^2 = (F_{45})^{-1};\quad c_{F^2\delta}^{F^2\gamma} = F_{34}^{-1}\cdot K_{44}\cdot c_{F^2\delta}^{F^2\delta};\quad c_{F^2\delta}^{FL} = L_{43}\cdot c_{F^2\delta}^{F^2\delta};\quad c_{F^2\delta}^{F^2O} = M_{42}\cdot c_{F^2\delta}^{F^2\delta};\quad c_{F^2\delta}^{FO} = N_{41}\cdot c_{F^2\delta}^{F^2\delta}$$

$$\left(c_{F^2\beta}^{F^2\beta}\right)^2 = (F_{56})^{-1};\quad c_{F^2\beta}^{F^2\delta} = F_{45}^{-1}\cdot K_{55}\cdot c_{F^2\beta}^{F^2\beta};\quad c_{F^2\beta}^{F^2\gamma} = L_{54}\, c_{F^2\beta}^{F^2\beta};\quad c_{F^2\beta}^{FL} = M_{53}\cdot c_{F^2\beta}^{F^2\beta};$$

$$c_{F^2\beta}^{F^2O} = N_{52}\cdot c_{F^2\beta}^{F^2\beta};\quad c_{F^2\beta}^{FO} = O_{61}\cdot c_{F^2\beta}^{F^2\beta} \qquad (2.2.47)$$

Die Größen F, K, L, M, N, O sind im Anhang E definiert.
Durch Invertieren der Koeffizientenmatrizen in (2.2.45) bzw. (2.2.46) erhält man schließlich die Entwicklungskoeffizienten $c_{\gamma,\delta}^{\alpha,\beta}$.

3. Pauli-Master-Gleichung, Bilanzgleichungen und Boltzmanngleichung

Für die Ableitung dieser Gleichungen bei Anwesenheit eines stationären elektrischen Feldes im Rahmen einer statistischen Quantenmechanik benützen wir eine Methode, wie sie von Rieckers und Stumpf /20/ dargelegt wurde. Bis zur expliziten Einführung des äußeren Feldes skizzieren wir nur den Gang der Rechnungen; für Beweise und nähere Erläuterungen sei auf /20/ verwiesen. Die Einbeziehung des elektrischen Feldes erfolgt nach einem Konzept, das von Stumpf /39,52/ entwickelt wurde.

3.1 Pauli-Master-Gleichung

Wir betrachten ein Ensemble von Systemen Σ_μ mit dem Energieoperator $H_\mu = H$, $1 \leq \mu \leq m$. Der zeitabhängige Dichteoperator $f = f(t) \in \mathcal{H}^{1)}$, der einen allgemeinen quantenmechanischen Zustand beschreibt, genügt der reversiblen v. Neumann- Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} = i\,[\,f(t),\,H\,]_- \tag{3.1.1}$$

$f(t)$ enthält die maximal mögliche Information über das System, ist selbstadjungiert und positiv und es gilt: $\mathrm{Sp}_{\mathcal{H}} f(t) = 1$.
Definieren wir den Tensor 4.Ordnung über

$$\mathcal{L} := \sum_{i,j,k,l} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j| \otimes |\varphi_k\rangle\langle\varphi_l| \,[\, H_{il}\,\delta_{jk} - H^+_{jk}\,\delta_{il}\,] \tag{3.1.2}$$

läßt sich (3.1.1) mit der Tensormultiplikation

$$R \cdot R' = \sum_{\substack{i,j,k,l \\ i',j',k',l'}} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j| \otimes \langle\varphi_{j'}|\varphi_k\rangle\langle\varphi_l|\varphi_{i'}\rangle \otimes |\varphi_{k'}\rangle\langle\varphi_{l'}|\, R_{ijkl}\, R'_{i'j'k'l'} =$$

$$= \sum_{i,j,k,l,k',l'} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j| \otimes |\varphi_{k'}\rangle\langle\varphi_{l'}|\, R_{ijkl}\, R'_{l\,kk'l'} \tag{3.1.2a}$$

als Operatorgleichung schreiben

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -i\,\mathcal{L}\cdot f(t) \tag{3.1.3}$$

---

1) $\mathcal{H}$ ist ein Hilbertraum

Dieser Tensorformalismus kann leicht analog zu den linearen Vektorräumen in einen linearen, metrischen Raum eingebettet werden, wobei die Tensoren 2.Ordnung $\{g, h, f\}$ [1] mit endlicher Norm die Vektoren ersetzen. Das Skalarprodukt sei definiert durch

$$(f|g) = \sum_{i,j,k,l} \langle \varphi_j|\varphi_k\rangle\langle\varphi_l|\varphi_i\rangle f^{+}_{ij}\, g_{kl} = \sum_{i,j} f^{+}_{ij}\, g_{ji} \qquad (3.1.4)$$

(3.1.3) geht dann über in

$$\frac{\partial}{\partial t}\,|f(t)) = -i\,\mathcal{L}\,|f(t)) \qquad (3.1.5)$$

Der auf diese Weise definierte Raum heißt Liouville-Raum $\mathcal{H}_{\mathcal{L}}$ über $\mathcal{H}$. Die Tensormultiplikation (3.1.2a) entspricht in diesem Raum der gewöhnlichen Matrixmultiplikation im linearen Vektorraum. In diesem Liouville-Raum $\mathcal{H}_{\mathcal{L}}$ ist $\mathcal{L}$ ein linearer Operator und es gilt

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}^{+} \qquad (3.1.6)$$

Gleichung (3.1.5) ist äquivalent zu (3.1.1) und damit reversibel. Um ein irreversibles Verhalten zu erreichen, muß man die thermodynamischen Informationsverluste berücksichtigen; sie treten auf, weil es nicht möglich ist, aus einer bestimmten experimentellen Situation das Maximum an Information, das das quantenmechanische System enthält, zu erhalten.[2] Diesem Sachverhalt wird durch die Einführung reduzierter Wahrscheinlichkeitsverteilungen bzw. Dichteoperatoren Rechnung getragen. Die volle Information in der Quantentheorie eines endlichen Systems ist gegeben durch den Satz von Eigenwerten $\{\lambda_1 \cdots \lambda_k\}$ und der entsprechenden Eigenvektoren $\{|\lambda_1 \cdots \lambda_k\rangle\}$ eines kompletten Satzes von Observablen ($R_1 \cdots R_k$), deren Wertebereich den Ereignisraum Ω darstellt.

Um ein irreversibles Verhalten zu erreichen, genügt es nun in der statistischen Quantenmechanik nicht, den Ereignisraum Ω in Zellen Ω_i zu unterteilen und deren Besetzungswahrscheinlichkeit anzugeben, wie es in der klassischen Theorie der Fall ist, denn es gilt die Aussage /20, Kap. 11/:
Gehört der totale Energieoperator H von Σ zum vollständigen Satz vertausch-

---

1) $f = \sum_{i,j} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_j|\, f_{ij}$ (3.1.4a)

2) s. hierzu /20/, Vorwort

barer Observabler, so sind sowohl die Projektoren

$$\Pi_i := \int_{\Omega_i} |\lambda\rangle\langle\lambda| \, d^k\lambda \,, \quad 1 \leq i \leq \infty \tag{3.1.7}$$

als auch die reduzierten Dichteoperatoren

$$f_\Pi(t) := \sum_i P_i(t) \, \Pi_i(0) \, \mu_i^{-1}$$

mit

$$P_i(t) := Sp\,[\Pi_i(0) f(t)] \tag{3.1.8}$$

und

$$\mu_i := Sp\,\Pi_i$$

Konstanten der Bewegung.

Eine Zerlegung des Ereignisraums Ω in einen ihn disjunkt überdeckenden Satz von Zellen $\{\Omega_i\}$ führt daher nicht automatisch zu einem irreversiblen Verhalten, sondern es müssen zusätzliche Bedingungen erfüllt sein:

1. Der komplette Satz von Quantenobservablen, der den Ereignisraum Ω definiert, soll nicht mit der totalen Energie H des Systems kommutieren.
2. Das irreversible Verhalten der Dynamik von Σ kann nur im thermodynamischen Limes erreicht werden.

Der erste Schritt der Ableitung einer irreversiblen Quantendynamik ist die Umformulierung der v. Neumann-Gleichung in eine Integro-Differentialgleichung, die sogenannte Zwanzig-Gleichung.

Es sei $\{|\varphi_h^i\rangle\}$ eine komplette Basis von $\mathcal{H}$, die die totale Energie des Systems Σ nicht diagonalisiert.[1] h ist der Entartungsparameter des allgemeinen Zustands i. Nach dieser Basis läßt sich der Dichteoperator entwickeln

$$f(t) = \sum_{i,j,k,l} |\varphi_k^i\rangle f_{kj}^{il} \langle\varphi_j^l| \tag{3.1.9}$$

---

1) Zur Konstruktion dieses Systems s. /20, Kap. 11/

Analog zu (3.1.7) definiert man einen Satz von Projektoren in $\mathcal{H}$

$$\Pi_i := \sum_h |\varphi_h^i\rangle\langle\varphi_h^i| \,, \quad 1 \le i \le \infty \tag{3.1.10}$$

und den entsprechenden Projektorensatz in $\mathcal{L}$

$$\mathbb{\Pi}_i := |\Pi_i)(\Pi_i| \,\mu_i^{-1} \tag{3.1.11}$$

wobei μ_i die Dimension von $H(i)$ ist: $\mu_i :=$ im $H(i)$
Außerdem definiert man den Liouville-Projektor

$$\mathbb{\Pi} := \sum_i \mathbb{\Pi}_i \tag{3.1.12}$$

$f(t)$ in (3.1.9) wird in seiner zeitlichen Entwicklung immer Nichtdiagonalelemente enthalten, da die $|\varphi_h^i\rangle$ keine Eigenzustände von H sind. Der Projektor $\mathbb{\Pi}$ (3.1.12) erzwingt aber eine Diagonalisierung bei Anwendung auf $f(t)$:

$$\begin{aligned}\mathbb{\Pi} f(t) &= \sum_i |\Pi_i)\mu_i^{-1}(\Pi_i, f(t)) \\ &= \sum_{i,h} |\varphi_h^i\rangle\langle\varphi_h^i| \,\mu_i^{-1}(\Pi_i, f(t)) \\ &=: \sum_i P_i(t)\,\mu_i^{-1}\,|\Pi_i)\end{aligned} \tag{3.1.13}$$

was formal eine reduzierte Dichteverteilung wie (3.1.8) ergibt. Daß $\mathbb{\Pi}$ den Operator $f(t)$ diagonalisiert, bedeutet eine Projektion auf einen echten Unterraum des Liouville-Raums $\mathcal{L}$.
Mit dem zu $\mathbb{\Pi}$ komplementären Operator

$$\mathbb{K} := \mathbb{1} - \mathbb{\Pi} \quad \in \mathcal{L} \tag{3.1.14}$$

läßt sich daher $f(t)$ zerlegen in

$$f(t) = (\mathbb{\Pi} + \mathbb{K})f(t) =: f_\Pi + f_K \tag{3.1.15}$$

Mit diesen Projektoren ergibt sich aus (3.1.3)

$$\dot{f}_\pi(t) = -i L_{\pi\pi} f_\pi(t) - i L_{\pi K} f_K(t)$$

$$\dot{f}_K(t) = -i L_{K\pi} f_\pi(t) - i L_{KK} f_K(t) \qquad (3.1.16)$$

mit $L_{\pi K} = \Pi \mathcal{L} \mathbb{K}$ usw.
Wegen $\Pi \mathcal{L} \Pi = 0$ /20/, reduziert sich (3.1.16) auf

$$\dot{f}_\pi(t) = -i L_{\pi K} f_K(t)$$

$$\dot{f}_K(t) = -i L_{K\pi} f_\pi(t) - i L_{KK} f_K(t) \qquad (3.1.17)$$

Unter der Anfangsbedingung $f_K(0) = 0$ ist die v. Neumann-Dynamik (3.1.17) für die Π -Komponente von $f(t)$ gleichwertig mit der Integro-DGL

$$\frac{\partial}{\partial t} f_\pi(t) = -\int_0^t L_{\pi K} \exp\{-i L_{KK} t'\} L_{K\pi} f_\pi(t-t')\, dt' \qquad (3.1.18)$$

Da es möglich ist, den komplementären Teil $f_K(t)$ mittels des Zwanzigformalismus zu berechnen, ist die von der Zwanzig-Gleichung (3.1.18) beschriebene Dynamik immer noch reversibel. Man kann daher in der statistischen Quantenmechanik nichttriviale, reduzierte Wahrscheinlichkeiten ohne Informationsverlust einführen. Es sind daher weitere Annahmen nötig.

Ein Weg zur Irreversibilität ist die näherungsweise Auswertung des Integralkerns von (3.1.18), indem man das sogenannte Zeitskalenpostulat einführt. Man nimmt dabei das Basissystem $\{|\varphi_h^i\rangle\}$ als so gewählt an, daß die entsprechende Zeitabhängigkeit von $f_\pi(t)$ im Bereich makroskopischer Beobachtbarkeit liegt. Alle schnell veränderlichen Komponenten von $f(t)$ sollen demnach in $f_k(t)$ enthalten sein. Dann bedeutet also die Projektion (3.1.15) die Zerlegung des Dichteoperators in zwei Teile mit verschiedenem Zeitverhalten.

Zeitskalenpostulat: /20/
Für jedes aus quantenmechanischen Mikroteilchen zusammengesetzte thermodynamische System gibt es eine charakteristische Zeit τ für die gilt:

$$\tau_0 \ll \tau \ll \tau_r \qquad (3.1.19)$$

wobei τ_o die molekulare Stoßzeit und τ_r die (makroskopische) Relaxationszeit des Systems sein soll. Die Zeitabhängigkeit von $f_k(t)$ soll in der Größenordnung von τ_o, die von $f_\Pi(t)$ im Bereich τ_r liegen. Wendet man dieses Postulat an, kann man den Integralkern von (3.1.18) näherungsweise auswerten:

$$\int_0^t L_{\Pi K} \exp\{-iL_{KK}t'\} L_{K\Pi} f_\Pi(t-t')dt' \approx \int_0^\tau L_{\Pi K} \exp\{-iL_{KK}t'\} L_{K\Pi} f_\Pi(t-t')dt' \quad (3.1.20)$$

Die reduzierten Verteilungen f_Π genügen dann der Markhoff-Gleichung

$$\frac{\Delta f_\Pi(t)}{\Delta t} = W f_\Pi(t)$$

mit

$$\frac{\Delta f_\Pi(t)}{\Delta t} =: \frac{1}{\tau}\left[f_\Pi(t-\tau) - f_\Pi(t)\right]$$

$$W := -L_{\Pi K}\bar{U}_{KK}(\tau)L_{K\Pi}$$

$$\bar{U}_{KK}(\tau) := \tau^{-1}\int_0^\tau \exp\{-iL_{KK}t\}dt \quad (3.1.21)$$

und die reduzierten Wahrscheinlichkeiten

$$P_i = (\Pi_i, \exp\{-i\mathcal{L}t\} f_\Pi(0)) = (\Pi_i, f_\Pi(t)) \quad (3.1.22)$$

erfüllen die Pauli-Master-Gleichung

$$\Delta P_i/\Delta t = \sum_{i\neq j}\left[W_{ij}P_j(t) - W_{ji}P_i(t)\right] \quad (3.1.23)$$

mit

$$W_{ij} := (\Pi_i, W\Pi_j)\mu_j^{-1}$$

Außerdem gilt

$$\sum_i P_i(t) = 1 \quad (3.1.24)$$

Wenn der Basissatz $\{|\varphi_h^i\rangle\}$ zu einem vollständigen Satz zeitumkehrinvarianter Observabler gehört, gilt außerdem

$$W_{ij}\,\mu_j = W_{ji}\,\mu_i \tag{3.1.25}$$

Wir betrachten nun den Spezialfall, daß sich die Gesamtenergie des Systems Σ schreiben läßt als

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \tag{3.1.26}$$

wobei $\hat{H}_0$ mit den Observablen $R_2 \cdots R_K$ einen vollständigen Satz miteinander vertauschbarer Observabler bildet. Der Satz $\{|\Psi_i>\}$ soll die entsprechende Basis sein. Dann ist $\mu_i = 1$. Makroskopisch sind nur die Eigenwerte von $\hat{H}_0$ beobachtbar, während die Mikrodynamik durch den gesamten Operator $\hat{H}$ bestimmt wird. Daher sind die Eigenzustände von $\hat{H}_0$ keine stationären Zustände des abgeschlossenen Systems Σ. Ihre zeitliche Veränderung wird von der Pauli-Master-Gleichung bestimmt. $\lambda\hat{V}$ soll aber so klein gegen $\hat{H}_0$ sein, daß nur Terme bis einschließlich zur Ordnung λ^2 berücksichtigt werden müssen.

Entsprechend (3.1.26) können wir auch den Liouville-Operator aufspalten:

$$\mathcal{L} = [\hat{H}, \,]_- = [\hat{H}_0, \,] + \lambda [\hat{V}, \,] =: \mathcal{L}_0 + \lambda \mathcal{L}' \tag{3.1.27}$$

Mit

$$\mathcal{L}_0 \,\mathbb{\Pi} f = \hat{H}_0 \,\mathbb{\Pi} f - (\mathbb{\Pi} f)\,\hat{H}_0 = 0 \tag{3.1.28}$$

ergeben sich die Gleichungen

$$\mathbb{\Pi}\,\mathcal{L}\,\mathbb{K} = \mathbb{\Pi}(\mathcal{L}_0 + \lambda\mathcal{L}')\,\mathbb{K} = \lambda\,\mathbb{\Pi}\,\mathcal{L}'\,\mathbb{K} \tag{3.1.29}$$

[1)]

$$\mathbb{K}\,\mathcal{L}\,\mathbb{\Pi} = \mathbb{K}(\mathcal{L}_0 + \lambda\mathcal{L}')\,\mathbb{\Pi} = \lambda\,\mathbb{K}\,\mathcal{L}'\,\mathbb{\Pi}$$

somit

$$\mathbb{\Pi}\,\mathcal{L}\,\mathbb{K} = L_{\pi K} = \lambda\,\mathbb{\Pi}\,\mathcal{L}'\,\mathbb{K} = \lambda\, L'_{\pi K}$$

$$L_{K\pi} = \lambda\, L'_{K\pi} \tag{3.1.30}$$

---

1) L_{KK} läßt sich nicht auf diese Weise vereinfachen

Entwickelt man die Übergangswahrscheinlichkeiten in der Pauli-Master-Gleichung bis zur Ordnung λ^2, erhält man mit (3.1.29) die approximative Gleichung:

$$\frac{\Delta P_i(t)}{\Delta t} = \sum_{j \neq i} \frac{2 \sin (E_j^\circ - E_i^\circ)\tau}{E_j^\circ - E_i^\circ} |\lambda V_{ij}|^2 P_j(t)$$

$$- \sum_{j \neq i} \frac{2 \sin (E_j^\circ - E_i^\circ)\tau}{E_j^\circ - E_i^\circ} |\lambda V_{ij}|^2 P_i(t) \qquad (3.1.31)$$

Im Falle des thermodynamischen Limes ($V \to \infty$) wird τ sehr groß /20/, so daß die Formel

$$\lim_{V \to \infty} \frac{\sin (E_j^\circ - E_i^\circ)\tau}{E_j^\circ - E_i^\circ} = \pi \delta (E^\circ - E'^\circ) \qquad (3.1.32)$$

gilt.

Ersetzt man in (3.1.31) den Differenzenoperator durch den Differentialoperator und benützt (3.1.32), so erhält man

$$dP_i/dt = \sum_{j \neq i} W_{ij} (P_j(t) - P_i(t)) \qquad (3.1.33)$$

wobei

$$W_{ij} = 2\pi \hbar^{-1} \delta (E^\circ - E'^\circ) |\lambda V_{ij}|^2 \qquad (3.1.34)$$

die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand j in den Zustand i bedeutet.

3.2 Ableitung der Bilanzgleichungen

Entsprechend unserem Mosaikblockmodell zerlegen wir den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

mit

$$\hat{H}_0 = \hat{D}_n + \hat{S} + \hat{W} \quad ; \quad \hat{D}_n := \hat{K} - \hat{K}^t - \hat{k}^s$$

und

$$\hat{H}_1 = \hat{K}^t + \hat{k}_1^s + \hat{k}_2^s + \hat{H}^w + \hat{H}^s \qquad (3.2.1)$$

($\hat{k}_2^s$ soll die vom äußeren Feld abhängigen Anteile des Operators $\hat{k}^s$ enthalten, $\hat{k}_1^s := \hat{k}^s - \hat{k}_2^s$)

Wir haben also $\lambda\hat{V}$ in (3.1.26) mit $\hat{H}_1$ aus (3.2.1) zu identifizieren. Das Ziel der weiteren Ausführungen ist nun, die Reaktionen im Leitungsband von den Störstellenreaktionen abzukoppeln und auf diese Weise zur Boltzmanngleichung zu gelangen.

Dazu gehen wir auf (3.1.17) zurück. Wir zerlegen den Liouville-Operator $\mathcal{L}$ entsprechend (3.1.27) und (3.2.1)

$$\mathcal{L} = [\hat{H}_0,]_- + [\hat{H}_1,]_- =: \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_1 \qquad (3.2.2)$$

und erhalten mit (3.1.29)

$$\dot{f}_\pi(t) = -i L_{1\pi K} f_K(t)$$

$$\dot{f}_K(t) = -i L_{1K\pi} f_\pi(t) - i L_{KK} f_K(t) \qquad (3.2.3)$$

Dabei seien die Projektoren Π , K wieder auf den allgemeinen Basissatz $\{|\varphi_i>\}$ bezogen, der ein kompletter Satz von Eigenvektoren zu $\hat{H}_0$ sein soll. Dieser Satz ist durch (1.3) gegeben und kann für das hier betrachtete spezielle Modell durch

$$\{|\varphi_i>\} = \{|\lambda_1 \cdots \lambda_{n_F}, \mu_1 \cdots \mu_{n_{F'}}, \nu_1 \cdots \nu_{n_{F''}}, k_1 \cdots k_{n_L}, m\, \nu\, \varrho>\} \qquad (3.2.4)$$

dargestellt werden, mit den Quantenzahlen λ_i der n_F F-Zentren usw., k_i der n_L Leitungsbandelektronen sowie den Quantenzahlen von Kristallgitter (m), Strahlungsfeld (ν) und Wärmebad (ϱ).
Für (3.2.4) schreiben wir kurz:

$$\{|\varphi_i>\} = \{|\Lambda_{S-n_L}, k(n_L), \varkappa>\} \qquad (3.2.5)$$

mit

$$\Lambda_{S-n_L} = \lambda_1 \cdots \lambda_{n_F}\,,\ \mu_1 \cdots \mu_{n_{F^*}}\,,\ \nu_1 \cdots \nu_{n_{F'}}$$

$$k(n_L) = k_1 \cdots k_{n_L}\ ;\ \gamma = m, \nu, \varrho$$

(3.2.5) können wir nach der Zahl n_L der Leitungsbandelektronen zerlegen,

$$\{|\Gamma_i>\} = \bigcup_{n_L=0}^{S} \{|\Lambda_{S-n_L}, k(n_L), \gamma>\}$$

oder, da auch bei festem n_L die Quantenzahlen $\Lambda_{S-n_L}, k(n_L), \gamma$ noch variiert werden können

$$\{|\Gamma_i>\} = \bigcup_{n_L=0}^{S} \bigcup_{\Lambda_{S-n_L}} \bigcup_{k(n_L)} \bigcup_{\gamma} |\Lambda_{S-n_L}, k(n_L), \gamma> \qquad (3.2.6)$$

Der Projektor Π hat in dieser Basis die Gestalt

$$\Pi = \sum_{n_L=0}^{S} \sum_{\Lambda_{S-n_L}} \sum_{k(n_L)} \sum_{\gamma} |\sim><\sim| \otimes |\sim><\sim| \qquad (3.2.7)$$

[1]

Wir zerlegen nun den Operator K (s. (3.1.14)) in

$$K = K_0 + \tilde{K} \qquad (3.2.8)$$

mit

$$K_0 = \sum_{n_L=0}^{S} \sum_{\Lambda_{S-n_L}} \sum_{\gamma} \sum_{k(n_L), k'(n_L)}{}' |\sim><\sim| \otimes |\Lambda_{S-n_L}, k'(n_L), \gamma><\Lambda_{S-n_L}, k'(n_L), \gamma| \qquad (3.2.9)$$

K_0 ist somit nur bezüglich der Quantenzahl $k(n_L)$ nichtdiagonal.
Diese Zerlegung bedeutet eine Unterteilung jenes Raumes, in den K projiziert, in einen Teilraum, in dem sich die Leitungsbandrelaxation abspielt (dies ist gerade der Teilraum, auf den K_0 projiziert) und einen Teilraum, in dem sich die übrigen schnellablaufenden Reaktionen abspielen.
Wir zerlegen nun $\mathcal{L}_1$

$$\mathcal{L}_1 = \mathcal{L}_1^0 + \mathcal{L}_1^a \qquad (3.2.10)$$

---

[1] $|\sim> := |\Lambda_{S-n_L}, k(n_L), \gamma>$

wobei $\mathcal{L}_1^a := [\hat{k}^s_{z,}\ ]$ gilt, so daß $\mathcal{L}_1^o$ nicht mehr vom Wechselwirkungsterm des äußeren Feldes mit dem Kristall abhängt.
Mit den Definitionen

$$\tilde{L}_1^a := \mathcal{L}_1^a - \Pi\mathcal{L}_1^a|K_o - |K_o\mathcal{L}_1^a|K_o - |K_o\mathcal{L}_1^a\Pi$$

$$\tilde{L}_1 := \mathcal{L}_1^o + \tilde{L}_1^a$$

$$\tilde{L} := \mathcal{L}_o + \tilde{L}_1 \qquad (3.2.11)$$

erhalten wir aus (3.2.3)

$$\dot{f}_\Pi = -i\,\Pi\mathcal{L}_1^a|K_o f_K(t) - i\,\tilde{L}_{1\Pi K} f_K(t) \qquad (3.2.12a)$$

$$\dot{f}_K = -i|K_o\mathcal{L}_1^a|\Pi f_\Pi(t) - i\,\tilde{L}_{1K\Pi} f_\Pi(t) - i|K_o\mathcal{L}_1^a|K_o f_K(t) - i\,\tilde{L}_{KK} f_K(t) \qquad (3.2.12b)$$

denn es gilt, wenn man $\Pi|K = |K\Pi = 0$ und $|K|K_o = |K_o|K = |K_o$, $\Pi|\Pi = |\Pi$ beachtet:

$$\begin{aligned}\mathcal{L}_{1\Pi K} f_K &= (\mathcal{L}^o_{1\Pi K} + \mathcal{L}^a_{1\Pi K} - \mathcal{L}^a_{1\Pi K_o} + \mathcal{L}^a_{1\Pi K_o}) f_K \\ &= (\mathcal{L}^a_{1\Pi K} + \mathcal{L}^o_{1\Pi K} + \mathcal{L}^a_{1\Pi K} - \mathcal{L}^a_{1\Pi K_o} - (\mathcal{L}^a_{1K_oK_o})_{\Pi K} - (\mathcal{L}^a_{1K_o\Pi})_{\Pi K}) f_K \\ &= (\mathcal{L}^a_{1\Pi K_o} + |\Pi(\mathcal{L}^a_1 + \mathcal{L}^a_1 - \mathcal{L}^a_{1\Pi K_o} - \mathcal{L}^a_{1K_oK_o} - \mathcal{L}^a_{1K_o\Pi})|K) f_K \\ &= (\mathcal{L}^a_{1\Pi K_o} + \Pi\tilde{L}_1|K) f_K \qquad \text{w. z. b. w.}\end{aligned} \qquad (3.2.13)$$

bzw.

$$-i(\mathcal{L}_{1K\Pi} f_\Pi + \mathcal{L}_{KK} f_K) =$$

$$= -i(\mathcal{L}^a_{1K_o\Pi} - \mathcal{L}^a_{1K_o\Pi} + \mathcal{L}^a_{1K\Pi} + \mathcal{L}^o_{1K\Pi} - |K\Pi\mathcal{L}^a_1|K_o\Pi - |K|K_o\mathcal{L}^a_1|K_o|\Pi) f_\Pi$$

$$-i\left(\mathcal{L}^a_{1K_oK_o} + \mathbb{K}(\mathcal{L}_o+\mathcal{L}^o_1+\mathcal{L}^a_1)\mathbb{K} + \mathbb{K}(\mathcal{L}^a_{1K_oK_o}+\mathcal{L}^a_{1\pi K_o}+\mathcal{L}^a_{1K_o\pi})\mathbb{K}\right) f_K$$

$$= -i\left(\mathcal{L}^a_{1K_o\pi} + \tilde{L}_{1K\pi}\right) f_\pi \; -i\left(\mathcal{L}^a_{1K_oK_o} + \tilde{L}_{KK}\right) f_K \quad \text{w.z.b.w.} \tag{3.2.14}$$

Auch ist

$$\tilde{L}^a_{1\pi K} = \mathcal{L}^a_{1\pi K} - \Pi\left(\mathcal{L}^a_{1\pi K_o} - \mathcal{L}^a_{1K_oK_o} - \mathcal{L}^a_{1K_o\pi}\right)\mathbb{K}$$

$$= \Pi\mathcal{L}^a_1(\mathbb{K}-\mathbb{K}_o) = \Pi\mathcal{L}^a_1\tilde{\mathbb{K}} = \mathcal{L}^a_{1\pi\tilde{K}} \tag{3.2.15}$$

$\tilde{L}^a_1$ enthält also denjenigen Teil der Wechselwirkung zwischen Gitter und Feld, der nicht zu Obergängen im Leitungsband führt.
Zur weiteren Auswertung betrachten wir den Ausdruck $\Pi\mathcal{L}^a_1\mathbb{K}_o f_k$ und berechnen

$$\langle \Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma \mid \Pi\mathcal{L}^a_1\mathbb{K}_o f_K \mid \Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma\rangle =$$

$$= \sum_{k'(n_k)} \langle \Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma \mid \hat{k}^s_2 \mid \Lambda_{S-n_k}\, k'(n_k)\, \gamma\rangle f(\Lambda_{S-n_k}\, k'(n_k)\, \gamma \mid \Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma\rangle$$

$$- \sum_{k'(n_k)} \left(\langle \Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma \mid \hat{k}^s_2 \mid \Lambda_{S-n_k}\, k'(n_k)\, \gamma\rangle\right)^+ f(\Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma \mid \Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma) \tag{3.2.16}$$

Dieser Ausdruck wird zunächst für reine Zustände ausgewertet.
Für diese gilt $f_{ij} = f^*_{ji} = c^*_i c_j = c^x_j c_i$. Der Operator $\hat{k}^s_2$ hängt nicht von den Gitterkoordinaten ab und ist zudem eine Summe von Einteilchenoperatoren, so daß wir in der HF-Darstellung erhalten

$$\sum_{k'(n_k)} \langle \Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma \mid \hat{k}^s_2 \mid \Lambda_{S-n_k}\, k'(n_k)\, \gamma\rangle\, c^x(\Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma)\, c(\Lambda_{S-n_k}\, k'(n_k)\, \gamma)$$

$$= \sum_{i=1}^{n_k} \sum_{k'_i} \langle \varphi_{k_i} \mid \hat{k}^s_2 \mid \varphi_{k'_i}\rangle\, c^x(\Lambda_{S-n_k}\, k_1 \cdots k_{n_k}\, \gamma)\, c(\Lambda_{S-n_k}\, k_1 \cdots k'_i \cdots k_{n_k}\, \gamma) \tag{3.2.17}$$

Nach Haug /21/ gilt für den zweiten Term von (3.2.16)[1)]

---

1) An dieser Stelle ist die explizite Form der Bandfunktionen wichtig: Die Haug'sche Formel gilt nur für Bloch-Funktionen des idealen Kristalls.

$$\sum_{k_i'} \langle \varphi_{k_i'} | \hat{k}_2^s | \varphi_{k_i} \rangle c^x(k_i') =$$

$$= ie\mathcal{E}\left\{ \nabla_{k_i} c^x(k_1 \cdots k_{n_k}) + c^x(k_1 \cdots k_{n_k}) \int_{\Omega_0} u(k) \nabla u^x(k) dk \right\} \quad (3.2.18)$$

und für den ersten Term entsprechend

$$\sum_{k_i'} \langle \varphi_{k_i} | \hat{k}_2^s | \varphi_{k_i'} \rangle c(k_i') =$$

$$= -ie\mathcal{E}\left\{ \nabla_{k_i} c(k_1 \cdots k_{n_k}) + c(k_1 \cdots k_{n_k}) \int_{\Omega_0} u^x(k) \nabla u(k) dk \right\} \quad (3.2.19)$$

Addition von (3.2.18), (3.2.19) und Multiplikation mit -i ergibt

$$-i \langle \Lambda_{s-n_k} k(n_k) \gamma | \Pi \mathcal{L}_1^\alpha \mathbb{K}_0 f_K | \Lambda_{s-n_k} k(n_k) \gamma \rangle$$

$$= -2e\mathcal{E} \left(\sum_{i=1}^{n_k} \nabla_{k_i} \right) f \langle \Lambda_{s-n_k} k(n_k) \gamma | \Lambda_{s-n_k} k(n_k) \gamma \rangle \quad (3.2.20)$$

wegen $c^x = c$ und

$$\int_{\Omega_0} (u(k) \nabla u^x(k) + u^x(k) \nabla u(k)) dk = \int_{\Omega_0} \nabla (u^x(k) u(k)) dk = 0 \quad (3.2.21)$$

Um die übliche Form der Boltzmanngleichung zu gewinnen, müssen wir daher die Blochfunktionen des idealen Kristalls mit einem Faktor $(2)^{-\frac{1}{2}}$ normieren. Setzen wir (3.2.20) so normiert in (3.2.17) ein, erhalten wir für (3.2.12a)

$$\left(\partial/\partial t + \mathrm{i}\mathfrak{W} \right) f_\Pi(t) = -i \tilde{L}_{1\Pi K} f_K(t) \quad (3.2.22)$$

mit der Operatordefinition

$$\mathrm{i}\mathfrak{W} := e\mathcal{E} \sum_{n_k=0}^{s} \sum_{\Lambda_{s-n_k}} \sum_{\gamma} \sum_{k(n_k)} \left(\sum_{i=1}^{n_k} \nabla_{k_i} \right) \times$$

$$\times | \Lambda_{s-n_k} k(n_k) \gamma \rangle \langle \sim | \otimes | \sim \rangle \langle \sim | \quad (3.2.23)$$

Wie im Anhang F gezeigt, verschwinden für reine Zustände die Driftterme in Gleichung (3.2.12b). Diese schreibt sich daher:

$$\dot{f}_K(t) = -i\,\tilde{L}_{1K\Pi} f_\Pi(t) - i\,\tilde{L}_{KK} f_K(t) \tag{3.2.24}$$

(3.2.23) und (3.2.24) gelten auch für gemischte Zustände, da sie linear sind und die gemischten Zustände eine Superposition von reinen Zuständen sind. Wir können daher das Gleichungssystem (3.2.23) und (3.2.24) lösen wie (3.1.17) und erhalten

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + i\omega\right) f_\Pi(t) = -\int_0^t \tilde{L}_{1\Pi K} \exp\left(-i\tilde{L}_{KK}t'\right) \tilde{L}_{1K\Pi} f_\Pi(t-t')\,dt' \tag{3.2.25}$$

Durch ein dem in Kapitel 3.1 analoges Verfahren gelangen wir zur Pauli-Master-Gleichung.
Mit

$$P_{\Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, m\nu\varrho}(t) := \left(\Pi_{\Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, m\nu\varrho},\ f_\Pi(t)\right) \tag{3.2.26}$$

gilt wegen (3.2.23)

[1)]

$$\begin{aligned} i\omega f_\Pi &= e\mathcal{E}\left(\sum_{i=1}^{n_k} \nabla_{k_i}\right) \sum_j |j\rangle\langle j| \otimes |j\rangle\langle j|\, f_\Pi \\ &= e\mathcal{E}\left(\sum_{i=1}^{n_k} \nabla_{k_i}\right) \Pi\Pi\, f_\Pi \\ &= e\mathcal{E}\left(\sum_{i=1}^{n_k} \nabla_{k_i}\right) f_\Pi \end{aligned} \tag{3.2.27}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + e\mathcal{E}\left(\sum_{i=1}^{n_k} \nabla_{k_i}\right)\right) P_{\Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, m\nu\varrho} =$$

$$= \sum_{\Lambda' k'(n'_k) n' m'} W^K_{\Lambda\, k(n_k)\, m,\, \Lambda'\, k'(n'_k)\, m'} \left[P_{\Lambda' k'(n'_k) m'\nu\varrho} - P_{\Lambda\, k(n_k) m\nu\varrho}\right] +$$

1) Dabei ist $|j\rangle = |\Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma\rangle$; die Summe über j läuft über alle möglichen Konfigurationen der Quantenzahlen $\Lambda_{S-n_k}\, k(n_k)\, \gamma$, sowie über alle n_k

$$+\sum_{\Lambda' k'(n')m'\nu'} W^{s}_{\Lambda_{s-n_k} k(n_k) m\nu,\, \Lambda'_{s-n'_k} k'(n'_k) m'\nu'} \left[P_{\Lambda' k'(n'_k) m'\nu' \varrho} - P_{\Lambda k(n_k) m\nu\varrho} \right] +$$

$$+\sum_{m'\varrho'} W^{w}_{m\varrho,\, m'\varrho'} \left[P_{\Lambda k(n_k) m'\nu\varrho'} - P_{\Lambda k(n_k) m\nu\varrho} \right] \qquad (3.2.28)$$

Dabei sind die Übergangswahrscheinlichkeiten W_{ij} entsprechend (3.1.21) und (3.1.23) gegeben durch ($\mu_i = 1$)

$$\begin{aligned} W_{ij} &= (\Pi_i , W \Pi_j) = \\ &= -(\Pi_i , \tilde{L}_{1\Pi K} \int_0^{\tau} \exp(-i \tilde{L}_{KK} t)\, dt\, \tilde{L}_{1K\Pi}\, \Pi_j) \\ &= -\lambda^2 \langle \varphi_i , \{ \tilde{L}_{1\Pi K} \int_0^{\tau} \exp(-i \tilde{L}_{KK} t)\, dt\, \tilde{L}_{1K\Pi} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \} \varphi_i \rangle \end{aligned} \qquad (3.2.29)$$

[1)]

Da wir nur Terme bis zur Ordnung λ^2 berücksichtigen wollen und $\exp(-i \tilde{L}_{KK} t)$ entwickeln können

$$\exp(-i\tilde{L}_{KK} t) = \exp(-i\tilde{L}^{o}_{KK} t) - i\lambda \int_0^t dt_1 \exp(-i\tilde{L}^{o}_{KK}(t-t_1)) \times$$

$$\times \tilde{L}_{1KK} \exp(-i\tilde{L}^{o}_{KK} t_1) - (i\lambda)^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \qquad (3.2.30)$$

brauchen wir nur den konstanten Term zu berücksichtigen, so daß (3.2.29), wenn wir noch die Beziehung

$$\Pi \Pi | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | = | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \qquad (3.2.31)$$

berücksichtigen, übergeht in

$$W_{ij} \approx -\lambda^2 \int_0^{\tau} \langle \varphi_i , \{ \tilde{L}_1 | K \exp(-i \tilde{L}^{o}_{KK} t) | K \tilde{L}_1 | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \} \varphi_i \rangle\, dt \qquad (3.2.32)$$

Wegen (s. (3.2.11) und (3.2.8))

---

1) Die Störung $\hat{H}_1$ wird hier wieder mit $\lambda \hat{V}$ bezeichnet.

$$\Pi \tilde{L}_1 \mathbb{K} = \Pi (\mathcal{L}_1^o + \mathcal{L}_1^a) \mathbb{K} - \Pi \mathcal{L}_1^a \mathbb{K}_o$$

$$= \Pi \mathcal{L}_1^o \mathbb{K} + \Pi \mathcal{L}_1^a \tilde{\mathbb{K}} \tag{3.2.33}$$

und

$$\mathbb{K} \tilde{L}_1 \Pi = \mathbb{K} \mathcal{L}_1^o \Pi + \tilde{\mathbb{K}} \mathcal{L}_1^a \Pi \tag{3.2.34}$$

sowie

$$\mathcal{L}_1^{o/a} |\varphi_j><\varphi_j| = \hat{V}^{1/a} |\varphi_j><\varphi_j| - |\varphi_j><\varphi_j| \hat{V}^{1/a} \tag{3.2.35}$$

erhalten wir für (3.2.32)

$$W_{ij} = -\lambda^2 \int_0^\tau dt <\varphi_i| \{ \mathcal{L}_1^o \mathbb{K} \exp(-i \tilde{L}_{KK}^o t) \mathbb{K} \mathcal{L}_1^o + \mathcal{L}_1^a \tilde{\mathbb{K}} \exp(-i \tilde{L}_{KK}^o t) \tilde{\mathbb{K}} \mathcal{L}_1^a$$

$$+ \mathcal{L}_1^a \tilde{\mathbb{K}} \exp(-i \tilde{L}_{KK}^o t) \mathbb{K} \mathcal{L}_1^o + \mathcal{L}_1^o \mathbb{K} \exp(-i \tilde{L}_{KK}^o t) \tilde{\mathbb{K}} \mathcal{L}_1^a |\varphi_j><\varphi_j| \} |\varphi_i> \tag{3.2.36}$$

Mit der Definition

$$V_{ij} := <\varphi_i, V \varphi_j>$$

ergibt sich für den Integranden in (3.2.36), da die $|\varphi_i>$ Eigenzustände von $\hat{H}_o$ sind, mit (3.2.35)

$$\sum_{l \neq j} \{ \exp(i(E_j^o - E_l^o)t) V_{lj}^1 V_{jl}^1 \delta_{ji} - \exp[i(E_j^o - E_l^o)t] V_{lj}^1 V_{ji}^1 \delta_{il}$$

$$- \exp[-i(E_j^o - E_l^o)t] V_{jl}^1 V_{li}^1 \delta_{li} + \exp[-i(E_j^o - E_l^o)t] V_{jl}^1 V_{li}^1 \delta_{ij} \}$$

$$+ \sum_{l' \neq j'} \{ \exp[i(E_{j'}^o - E_{l'}^o)t] V_{l'j'}^a V_{il'}^a \delta_{j'i} - \exp[i(E_{j'}^o - E_{l'}^o)t] V_{j'l'}^a V_{j'i}^a \delta_{il'}$$

$$- \exp[-i(E_{j'}^o - E_{l'}^o)t] V_{j'l'}^a V_{il'}^a \delta_{l'i} + \exp[-i(E_{j'}^o - E_{l'}^o)t] V_{j'l'}^a V_{l'i}^a \delta_{ij'}$$

$$+ \sum_{l' \neq j'} \{ \exp[i(E_{j'}^o - E_{l'}^o)t] [V_{l'j'}^1 V_{il'}^a \delta_{j'i} - V_{il'}^1 V_{j'i}^a \delta_{il'} + V_{il'}^a V_{l'j'}^1 \delta_{j'i} - V_{il'}^a V_{j'i}^1 \delta_{il'}]$$

$$- \exp\left[-i(E^{\circ}_{j'}-E^{\circ}_{i'})t\right]\left[V^{1}_{j'i'}V^{a}_{ij'}\delta_{i'i}-V^{1}_{j'i'}V^{a}_{i'i}\delta_{ij'}+V^{a}_{j'i'}V^{1}_{ij'}\delta_{i'i}-V^{a}_{j'i'}V^{1}_{i'i}\delta_{ij'}\right]\Big\} \qquad (3.2.37)$$

Ungestrichene Indizes in den Summen von (3.2.37) beziehen sich auf Zustände, die sich in beliebigen Quantenzahlen voneinander unterscheiden können. Gestrichene Indizes dagegen symbolisieren solche Zustände, die sich nicht nur in ihren Leitungsbandquantenzahlen unterscheiden. Dieser Unterschied folgt aus der Anwendung der unterschiedlich projizierenden Operatoren $\mathbb{K}$ und $\widetilde{\mathbb{K}}$. (Die Anwendung von $\mathbb{K}_0$ würde auf Zustände führen, die sich nur in ihren Leitungsbandquantenzahlen unterscheiden.)
Aus (3.2.37) erhält man mit der Formel

$$2\cos z = e^{iz}+e^{-iz}$$

$$2\cos\left[(E^{\circ}_{i}-E^{\circ}_{i})t\right]|V^{1}_{ij}|^{2}+2\cos\left[(E^{\circ}_{j'}-E^{\circ}_{i'})t\right]|V^{a}_{i'j'}|^{2}$$

$$-\sum_{i\neq j}2\cos\left[(E^{\circ}_{i}-E^{\circ}_{i})t\right]|V^{1}_{ij}|^{2}\delta_{ij}-\sum_{i'\neq j'}2\cos\left[(E^{\circ}_{j'}-E^{\circ}_{i'})t\right]|V^{a}_{i'j'}|^{2}\delta_{ij'}$$

$$+2\cos\left[(E^{\circ}_{j'}-E^{\circ}_{i'})t\right]\left[V^{a}_{j'i'}V^{1}_{i'j'}+V^{1}_{j'i'}V^{a}_{i'j'}\right]$$

$$-2\sum_{i'\neq j'}\cos\left[(E^{\circ}_{j'}-E^{\circ}_{i'})t\right]\left[V^{a}_{j'i'}V^{1}_{i'j'}+V^{a}_{ij'}V^{1}_{j'i'}\right]\delta_{ij'} \qquad (3.2.38)$$

$\hat{V}^{1}$ wirkt in dieser Darstellung immer noch im gesamten $\mathbb{K}$ -Raum ($\widetilde{\mathbb{K}}+\mathbb{K}_0$), lediglich im Mischterm mit $\hat{V}^{a}$ ist auch $\hat{V}^{1}$ auf den Raum beschränkt, in den $\widetilde{\mathbb{K}}$ projiziert.
$\hat{V}^{a}$ hingegen wurde bereits durch das Abspalten des Driftterms auf den $\widetilde{\mathbb{K}}$ -Raum beschränkt.
Trennen wir nun auch diejenigen rein bandinternen Übergänge ab, die von $\hat{V}^{1}$ bewirkt werden, so können wir (3.2.38) zusammenfassen

$$2\cos\left[(E^{\circ}_{j'}-E^{\circ}_{i'})t\right]|V^{a}_{i'j'}|^{2}-\sum_{i'\neq j'}2\cos\left[(E^{\circ}_{j'}-E^{\circ}_{i'})t\right]|V^{a}_{i'j'}|^{2}\delta_{ij'}$$

$$+2\cos\left[(E^{\circ}_{j''}-E^{\circ}_{i''})t\right]|V^{1}_{i''j''}|^{2}-\sum_{i''\neq j''}2\cos\left[(E^{\circ}_{j''}-E^{\circ}_{i''})t\right]|V^{1}_{i''j''}|^{2}\delta_{ij''} \qquad (3.2.39)$$

Hierbei ist

$$\hat{V} = \hat{V}^1 + \hat{V}^a \qquad (3.2.40)$$

Die durch die doppelt gestrichenen Indizes symbolisierten Zustände unterscheiden sich nur in ihren Leitungsbandquantenzahlen.
Zur Vereinfachung der Schreibweise benennen wir nun j' usw. in j, j'' usw. in j' um. Die Zeitintegration von (3.2.39) läßt sich leicht ausführen. Multiplizieren wir das Ergebnis mit λ^2 und beachten

$$\left(\frac{\Delta}{\Delta t} + e\mathcal{E}\sum_{i=1}^{n_b} \nabla_{k_i}\right) P_i = \sum_j W_{ij} P_j \quad ^{1)}$$

erhalten wir

$$\begin{aligned}\left(\frac{\Delta}{\Delta t} + e\mathcal{E}\sum_{i=1}^{n_b} \nabla_{k_i}\right) P_i = &\sum_{j\neq i} 2\,\mathrm{sin}(E_j^o - E_i^o)\tau\,(E_j^o - E_i^o)^{-1} |\lambda V_{ij}|^2 P_j(t) \\ &- \sum_{j\neq i} 2\sin(E_i^o - E_j^o)\tau\,(E_i^o - E_j^o)^{-1} |\lambda V_{ij}|^2 P_i(t) \\ &\left\{ + \sum_{j'\neq i'} 2\sin(E_{j'}^o - E_{i'}^o)\tau\,(E_{j'}^o - E_{i'}^o)^{-1} |\lambda V^1_{i'j'}|^2 P_{j'}(t) \right. \\ &\left. - \sum_{j'\neq i'} 2\,\mathrm{sin}(E_{i'}^o - E_{j'}^o)\tau\,(E_{i'}^o - E_{j'}^o)^{-1} |\lambda V^1_{i'j'}|^2 P_{i'}(t) \right. \end{aligned} \qquad (3.2.41)$$

Die Terme in geschwungener Klammer geben die durch die vom Operator $\hat{V}^1$ verursachten bandinternen Übergänge bewirkte Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes i an. Im feldfreien Fall ($\hat{V}^a = 0$) werden sie durch die Boltzmanngleichung ohne Feld berücksichtigt, die eine relaxierte Elektronenverteilung im Leitungsband angibt.
Ersetzen wir noch in (3.2.41) den Differenzenoperator durch den Differentialoperator[2], so erhalten wir, nachdem wir im thermodynamischen Limes die Sinusfunktion durch die δ -Funktion ersetzt haben /20/[3]

---

1) Die Summe $\sum_j$ läuft über alle möglichen Zustände.

2) Man kann zeigen, daß diese Näherung auch für makroskopische Zeitintervalle keine beobachtbaren Ergebnisse zeitigt und daher gerechtfertigt ist /20/.

3) $\delta(x) = \lim_{\varepsilon\to 0} \mathrm{sin}(\frac{x}{\varepsilon})\cdot(\pi x)^{-1} = \lim_{\tau\to\infty} \mathrm{sin}(x\tau)\cdot(\pi x)^{-1}$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + e\mathcal{E}\sum_{i=1}^{n_y}\nabla_{k_i}\right) P_i(t) = 2\pi\hbar^{-1}\Big\{\sum_{j\neq i}\delta(E_i-E_j)\,|\lambda V_{ij}|^2\,(P_j(t)-P_i(t)) +$$

$$+\sum_{j'\neq i'}\delta(E_{i'}-E_{j'})\,|\lambda V^{1}_{i'j'}|^2\,(P_{j'}(t)-P_{i'}(t))\Big\} \qquad (3.2.42)$$

Beachten wir noch

$$\lambda\hat{V}^{1} = \hat{K}^{t} + \hat{k}_1^{s} + \hat{H}^{s} + \hat{H}^{w}$$

$$\lambda\hat{V} = \hat{K}^{t} + \hat{k}_1^{s} + \hat{k}_2^{s} + \hat{H}^{s} + \hat{H}^{w} \qquad (3.2.43)$$

ergibt sich mit

$$W^{K}_{nm\nu\varsigma,\,n'm'\nu'\varsigma'} = 2\pi\hbar^{-1}\delta(E^{n}_{m}-E^{n'}_{m'})\,|\langle nm|\,\hat{K}^{t}+\hat{k}_1^{s}+\hat{k}_2^{s}\,|n'm'\rangle|^2\delta_{\nu\nu'}\delta_{\varsigma\varsigma'} \quad (3.2.44a)$$

$$W^{s}_{nm\nu\varsigma,\,n'm'\nu'\varsigma'} = 2\pi\hbar^{-1}\delta(E^{n}_{m}-E^{n'}_{m'}+E^{s}_{\nu}-E^{s}_{\nu'})\,|\langle nm\nu|\,\hat{H}^{s}\,|n'm'\nu'\rangle|^2\delta_{\varsigma\varsigma'} \quad (3.2.44b)$$

$$W^{w}_{nm\nu\varsigma,\,n'm'\nu'\varsigma'} = 2\pi\hbar^{-1}\delta(E^{n}_{m}-E^{n'}_{m'}+E^{w}_{\varsigma}-E^{w}_{\varsigma'})\,|\langle m\varsigma|\,\hat{H}^{w}\,|m'\varsigma'\rangle|^2\delta_{nn'}\delta_{\nu\nu'} \quad (3.2.44c)$$

die Gleichung (3.2.28), da die Mischterme zwischen (3.2.44a,b,c) verschwinden. Hierbei ist wieder die Einschränkung zu beachten, der die Zustände $|nm\rangle$ bzw. $|n'm'\rangle$ unterworfen sind:
Sie dürfen sich nicht nur in ihren Bandquantenzahlen unterscheiden. Bandinterne Übergänge werden über die Boltzmanngleichung berücksichtigt.
Schließlich muß in den Kristallenergien E^{n}_{m} bzw. $E^{n'}_{m'}$ immer auch der Energieinhalt des stationären Feldes beim jeweiligen Kristallzustand mitgeführt werden.
Aus (3.2.28) bzw. (3.2.42) lassen sich nun Bilanzgleichungen ableiten. Dabei gehen wir davon aus, daß die Phononrelaxation stets so schnell erfolgt, daß für die elektronischen Reaktionen immer vom thermischen Gleichgewicht des Phononsystems ausgegangen werden kann. Da sich das Wärmeband p. def. im Gleichgewicht befindet, läßt sich die Besetzungswahrscheinlichkeit eines bestimmten Zustandes folgendermaßen schreiben

$$P_{\Lambda_{s-n_\mu}\, k(n_\mu) m\nu\varrho} = P_{\Lambda_{s-n_\mu}\, k(n_\mu)\nu} \cdot f_m(\beta)\, f_\varrho(\beta) \qquad (3.2.45)$$

mit den thermischen Gleichgewichtsverteilungsfunktionen $f_m(\beta)$ bzw. $f_\varrho(\beta)$ des Phononensystems bzw. des Wärmebads ($\beta = 1/kT$)

$$f_m(\beta) = Z_m^{-1} \exp(-\beta E_m^n)$$
$$f_\varrho(\beta) = Z_\varrho^{-1} \exp(-\beta E_\varrho^\nu)$$

wobei Z die Zustandssumme bedeutet. Bei Vernachlässigung der Korrelation von Elektronen und Photonen können wir für (3.2.45) schreiben

$$P_{\Lambda_{s-n_\mu}\, k(n_\mu) m\nu\varrho} = P_{\Lambda_{s-n_\mu}\, k(n_\mu)}\, P_\nu\, f_m(\beta)\, f_\varrho(\beta) \qquad (3.2.46)$$

Da die Reaktionen im Leitungsband sehr viel schneller ablaufen als die an den Störstellen, können wir sie durch den Ansatz

$$P_{\Lambda_{s-n_\mu}\, k(n_\mu)} = P_{\Lambda_{s-n_\mu}} f(k_1 \cdots k_{n_\mu}) \qquad (3.2.47)$$

adiabatisch entkoppeln. Nach Einsetzen von (3.2.46) und (3.2.47) in (3.2.28), Summation über $m\nu\varrho$ sowie $\Lambda_{s-n_\mu} n_\mu$ bzw. $k_1 \cdots k_{n_\mu}$ erhalten wir mit Hilfe der Normierungsbedingungen

$$\sum_\varrho f_\varrho(\beta) \cdot \sum_m f_m(\beta) = \sum_\nu P_\nu = \sum_{\Lambda_{s-n_\mu} n_\mu} P_{\Lambda_{s-n_\mu}} = \sum_{k_1 \cdots k_{n_\mu}} f(k_1 \cdots k_{n_\mu}) = 1$$

die Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{\Lambda_{s-n_\mu}} = \sum_{\Lambda'_{s-n'_\mu} n'_\mu} \left[W^K_{\Lambda_{s-n_\mu}, \Lambda'_{s-n'_\mu}}(f') P'_{\Lambda'_{s-n'_\mu}} - W^K_{\Lambda'_{s-n'_\mu}, \Lambda_{s-n_\mu}}(f) P_{\Lambda_{s-n_\mu}} \right] +$$

$$+ \sum_{\Lambda'_{s-n'_\mu} n'_\mu} \left[W^S_{\Lambda_{s-n_\mu}, \Lambda'_{s-n'_\mu}}(f') P'_{\Lambda'_{s-n'_\mu}} - W^S_{\Lambda'_{s-n'_\mu}, \Lambda_{s-n_\mu}}(f) P_{\Lambda_{s-n_\mu}} \right] \qquad (3.2.48)$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + e\mathcal{E} \sum_{i=1}^{n_\mu} \nabla_{k_i}\right) f(k_1 \cdots k_{n_\mu}) = \sum_{k'_1 \cdots k'_{n'_\mu}} \left[W_{k(n_\mu), k'(n'_\mu)} f(k'_1 \cdots k'_{n'_\mu}) - \right.$$

$$- W_{k'(n'_u),\, k(n_u)}\, f(k_1 \cdots k_{n_u}) \,] \qquad (3.2.49)$$

mit den folgendermaßen definierten Übergangswahrscheinlichkeiten

$$W^{K}_{\Lambda_{s-n_u},\, \Lambda'_{s-n'_u}}(f') = \sum_{k(n_u),\, k'(n'_u)} \Big[\sum_{m,m'} W^{K}_{nm\nu\varsigma,\, n'm'\nu'\varsigma'}\, f_{m'}(\beta) \Big]\, f(k'_1 \cdots k'_{n'_u}) \qquad (3.2.50)$$

$$W^{S}_{\Lambda_{s-n_u},\, \Lambda'_{s-n'_u}}(f') = \sum_{k(n_u),\, k'(n'_u)} \Big\{ \sum_{\nu,\nu'} \Big[\sum_{m,m'} W^{S}_{nm\nu\varsigma,\, n'm'\nu'\varsigma'}\, f_{m'}(\beta) \Big] P_{\nu'} \Big\}\, f(k'_1 \cdots k'_{n'_u}) \qquad (3.2.51)$$

sowie unter Vernachlässigung der Anregung von Leitungselektronen durch Licht

$$W_{k(n_u),\, k'(n'_u)} = \sum_{\Lambda_{s-n_u} n_u} \sum_{\Lambda'_{s-n'_u} n'_u} \Big[\sum_{m,m'} W^{K}_{nm\nu\varsigma,\, n'm'\nu'\varsigma'}\, f_{m'}(\beta) \Big]\, P_{\Lambda'_{s-n'_u}} \qquad (3.2.52)$$

Aus (3.2.49) können wir die Boltzmanngleichung ableiten; dies wird im Abschnitt 3.3 durchgeführt. Aus (3.2.48) können wir in einem Verfahren, das analog zu jenem ist, das von Stumpf /5/ und Schöll /11/ für den feldfreien Fall entwickelt wurde, unter Vernachlässigung des Pauliprinzips bei den Leitungsbandelektronen Bilanzgleichungen für die mittleren Besetzungszahlen der Elektronen in F-, F^x-, F'- und Leitungsbandzuständen ableiten.

$$\begin{aligned}
\dot{\bar{n}}_F &= W(F, F^x)\,\bar{n}_{F^x} - W(F^x, F)\,\bar{n}_F - W(F', c)\,\bar{n}_{F'} + W(L, F')\,\bar{n}_{F'} \\
\dot{\bar{n}}_{F^x} &= -W(F, F^x)\,\bar{n}_{F^x} + W(F^x, F)\,\bar{n}_F - W(L, F^x)\,\bar{n}_{F^x} + W(F^x, c)\,(\bar{n}_{F^x} + \bar{n}_L) \\
\dot{\bar{n}}_{F'} &= W(F', c)\,\bar{n}_F - W(L, F')\,\bar{n}_{F'} \\
\dot{\bar{n}}_L &= -W(F', c)\,\bar{n}_F + W(L, F')\,\bar{n}_{F'} + W(L, F^x)\,\bar{n}_{F^x} - W(F^x, c)\,(\bar{n}_{F^x} + \bar{n}_L)
\end{aligned} \qquad (3.2.53)$$

Modellmäßig wurden dabei die Einteilchenübergänge $F \longrightarrow F^x$, $F^x \longrightarrow L$, $F' \longrightarrow L$ sowie deren inverse Übergänge zugelassen. Für die Einteilchenübergangswahrscheinlichkeiten W(L,) bzw. W(,c) gilt, da Rekombination und Ionisation der Störstellen strahlungslos erfolgen sollen

$$W(L,) = \sum_{k} W^{K}(k,) \qquad (3.2.54)$$

bzw.

$$W(\,,c) = \sum_{k} W^{K}(\,,k)\, f(k) \qquad (3.2.55)$$

W(k,) bzw. W(,k) stellen die Übergangswahrscheinlichkeiten in den bzw. von dem Leitungsbandzustand mit dem Impuls k dar, wobei letztere mit der Besetzungswahrscheinlichkeit f(k) gewichtet werden, die die Lösung der Boltzmanngleichung mit äußerem Feld darstellt und abhängig ist von der mittleren Leitungselektronenkonzentration $\bar{n}_L$. Daher ist auch W(,c) abhängig von $\bar{n}_L$. W(F,F^x) bzw. W(F^x ,F) setzen sich additiv aus den strahlungslosen und strahlenden Einteilchenübergangswahrscheinlichkeiten zusammen.

3.3 Boltzmanngleichung

Zur Ableitung der Boltzmanngleichung gehen wir von (3.2.49) aus. Beschränken wir uns auf Einteilchenübergänge, so gilt:

$$f(k_1' \cdots k_{n_L}') = f(k_1 \cdots k_i' \cdots k_{n_L}') \qquad (3.3.1)$$

Damit erhalten wir aus (3.2.49)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + e\mathcal{E}\sum_{i=1}^{n_L} \nabla_{k_i}\right) f(k_1 \cdots k_{n_L}) = \sum_{k_i' + k_1 \cdots k_{n_L}} \sum_{i=1}^{n_L} \left[W(k,k') f(k_1 \cdots k_i' \cdots k_{n_L}) - W(k',k) f(k_1 \cdots k_{n_L}) \right] \qquad (3.3.2)$$

wobei W(k,k') die Einteilchenübergangswahrscheinlichkeit vom Zustand k'_i in den Zustand k_i bedeutet. Schreiben wir (3.3.2) in der Besetzungszahldarstellung sämtlicher möglicher Leitungsbandzustände $k_1 \ldots k_N$

$$f(k_1 \cdots k_{n_L}) = f(n(k_1) \cdots n(k_N)) = f(n_1 \cdots n_N)$$

so ist

$$n(k_i) = 1 \quad , \; i \in M = \{1 \cdots n_L\}$$
$$n(k_j) = 0 \quad , \; j \in N\text{-}M, \; N = \{1 \cdots n_N\}$$

Der erste Term der rechten Seite in (3.3.2) beschreibt einen Übergang vom Zustand $|k_i'\rangle$ oder j in den Zustand $|k_i\rangle$ oder i . Es ist daher n_i=1, n_j=0 im

Endzustand, während sich die Besetzung der übrigen Leitungsbandzustände nicht ändert. Analog kann man für den zweiten Term argumentieren. Bei der Anwendung der Besetzungszahldarstellung auf die linke Seite von (3.3.2) ist zu beachten, daß nur nach jenen k_i abgeleitet wird, für die $n(k_i)=n_i=1$ ist. Wir erhalten somit

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+e\mathcal{E}\sum_{i=1}^{N} n_i \nabla_{k_i}\right) f(n_1 \cdots n_N) = \sum_{n_1' \cdots n_N'} \left[W_{n_1 \cdots n_N,\, n_1' \cdots n_N'} f(n_1 \cdots, n_i', n_j', \cdots n_N) - \right.$$

$$\left. - W_{n_1' \cdots n_N',\, n_1 \cdots n_N} f(n_1 \cdots n_N) \right] \qquad (3.3.3)$$

mit den Definitionen

$$W_{n_1 \cdots n_N,\, n_1' \cdots n_N'} := \sum_{i,j=1}^{N} W(i,j)\, n_i (1-n_j)\, \delta_{n_1 n_1'} \cdots \delta_{n_i-1,\, n_i'}\, \delta_{n_j+1,\, n_j'} \cdots \delta_{n_N n_N'}$$

$$W_{n_1' \cdots n_N',\, n_1 \cdots n_N} := \sum_{k,i=1}^{N} W(k,i)\, n_k (1-n_i) \delta_{n_1 n_1'} \cdots \delta_{n_k-1,\, n_k'}\, \delta_{n_i+1,\, n_i'} \cdots \delta_{n_N n_N'} \qquad (3.3.4)$$

Wegen des Pauliprinzips können die Besetzungszahlen n_ℓ nur die Werte 0 oder 1 annehmen. Mit

$$\sum_{n_1 \cdots n_N} n_\ell\, f(n_1 \cdots n_N) =: \bar{n}_\ell =: f(k_\ell, t) \qquad (3.3.5)$$

als Definition des Mittelwerts der Besetzungszahl n_ℓ erhalten wir aus (3.3.3) mit (3.3.4) (l=i)

$$\sum_{n_1 \cdots n_N} n_\ell \left(\frac{\partial}{\partial t}+e\mathcal{E}\sum_{i=1}^{N} n_i \nabla_{k_i}\right) f(n_1 \cdots n_N) =$$

$$= \sum_{n_1 \cdots n_N} \sum_{n_1' \cdots n_N'} n_\ell \left(W_{n_1 \cdots n_N,\, n_1' \cdots n_N'} f(n_1' \cdots n_N') - W_{n_1' \cdots n_N',\, n_1 \cdots n_N} f(n_1 \cdots n_N) \right) \qquad (3.3.6)$$

Wir benennen im ersten Term der rechten Seite von (3.3.6) n in n' bzw.

n' in n um, so daß wir mit (3.3.5) erhalten

$$\dot{\bar{n}}_\ell + \Big(\sum_{n_1 \cdots n_N} e\mathcal{E} \sum_{i=1}^{N} n_i \nabla_{k_i}\Big) n_\ell f(n_1 \cdots n_N) =$$

$$= \Big[\sum_{n_1 \cdots n_N} \sum_{j} W(\ell, j)\, n_\ell (1-n_j)\, \delta_{n_\ell - 1, n_\ell}\, \delta_{n_j+1, n_j} -$$

$$- \sum_{n_1 \cdots n_N} \sum_{k} W(k, \ell)\, n_k (1-n_\ell)\, \delta_{n_k - 1, n_k}\, \delta_{n_\ell + 1, n_\ell}\Big] f(n_1 \cdots n_N) \qquad (3.3.7)$$

Mit (3.3.5) und der Mittelwertapproximation

$$\overline{a \cdot b} = \bar{a} \cdot \bar{b}$$

erhalten wir schließlich die Boltzmanngleichung mit stationärem elektrischen Feld (der Index 1 wurde unterdrückt)

$$\Big(\frac{\partial}{\partial t} + e\mathcal{E} \nabla_k\Big) f(k,t) = \sum_{k'} \big[W(k,k') f(k') (1-f(k)) -$$

$$- W(k',k) f(k) (1-f(k'))\big] \qquad (3.3.8)$$

3.4 Strom-Spannungskennlinie

Der statistische Mittelwert des Gesamtstroms, den ein Ensemble von n_4 Ladungsträgern trägt , ist gegeben durch

1)

$$\bar{j} = \overline{e v} = \int e v f(v, \vec{r}, i)\, dv \tag{3.4.1}$$

$f(v, \vec{r}, i)$ ist in unserem Falle die durch die Lösung der Boltzmanngleichung (3.3.8) bestimmte Verteilungsfunktion der Ladungsträger. Sie ist definiert durch den Mittelwert der Besetzungszahl des l-ten Impulsvektors

$$f(k_l, t) := \bar{n}_l(t) \tag{3.4.2}$$

und hängt daher mit der ursprünglichen Verteilungsfunktion $f(k_1 \cdots k_{n_l}, t)$ für n_l Ladungsträger zusammen gemäß:

$$\sum_{k_l} f(k_l, t) = \sum_{l} \bar{n}_l(t) = \sum_{l} \sum_{n_1 \cdots n_N} n_l f(n_1 \cdots n_N, t) = \tag{2)}$$

$$= n_l \sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_{n_l}} f(n_1 \cdots n_N, t)\Big|_{n_{\lambda_1} = n_{\lambda_i} = 1} = n_l \sum_{k_{\lambda_1} \cdots k_{\lambda_{n_l}}} f(k_{\lambda_1} \cdots k_{\lambda_{n_l}}, t) = n_l \tag{3.4.3}$$

Also

$$\sum_{k_1 \cdots k_{n_l}} f(k_1 \cdots k_{n_l}, t) = n_l^{-1} \sum_{k_i} f(k_i, t) \tag{3.4.4}$$

bzw.

$$\sum_{k_i} \tilde{f}(k_i, t) = n_l^{-1} \sum_{k_i} f(k_i, t) \tag{3.4.5}$$

mit

$$\tilde{f}(k_i, t) = \sum_{k_1 \cdots k_{i-1}\, k_{i+1}\, k(n_l)} f(k_1 \cdots k_{n_l}, t)$$

$\tilde{f}(k_i, t)$ unterscheidet sich somit von $f(k_i, t)$ nur durch den Normierungsfaktor n_l.

---

1) In (3.4.1) wurde der Mittelwert über die Ladung ausgedehnt, also verschiedenartige Ladungsträger berücksichtigt. Dies kommt in dem Index i in der Verteilungsfunktion zum Ausdruck, der die Ladungsträgerart charakterisieren soll. Im weiteren beschränken wir uns auf die Elektronen als Ladungsträger.

2) Die Summe $\sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_{n_l}}$ geht über alle Tupel, für die $n_{\lambda_1} = n_{\lambda_i} = n_{\lambda_N} = 1$ ist.

Aus der Produktdarstellung der Mittelwerte wird man daher zu einer Produktdarstellung der Verteilungsfunktion $f(k_1 \cdots k_n, t)$ geführt.

$$f(k_1 \cdots k_{n_k}, t) = n_k^{-1} \prod_{i=1}^{n_k} f(k_i, t) \tag{3.4.6}$$

Im stationären Zustand ist nun die Zahl der Ladungsträger n_k abhängig von der Reaktionskinetik; ihr statistischer Mittelwert ist eine stationäre Lösung der Bilanzgleichungen des Systems (mit äußerem Feld) und ist folglich über die Übergangswahrscheinlichkeiten abhängig von der Temperatur T, vom äußeren Strahlungsfeld $\mathfrak{w}$ und vom äußeren stationären Feld $\mathfrak{E}$.

$$\bar{n}_k = \bar{n}_k(T, \mathfrak{E}, \mathfrak{w}) \tag{3.4.7}$$

Mit

$$\int f(k, T, \mathfrak{E}, \mathfrak{w})\, dk = \bar{n}_k \tag{3.4.8}$$

ergibt sich für den statistischen Strommittelwert

$$\bar{j} = \int e v_D f(k, T, \mathfrak{E}, \mathfrak{w})\, dk = \bar{j}(T, \mathfrak{w}, \mathfrak{E}) \tag{3.4.9}$$

d.h. wir erhalten den Mittelwert in Abhängigkeit der externen Parameter T, $\mathfrak{w}$, $\mathfrak{E}$ und könnten daraus eine Strom-Spannungskennlinie ableiten, die rein theoretisch gewonnen würde. Da es jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, die Boltzmanngleichung (3.3.8) exakt zu lösen, wählen wir einen phänomenologischen Weg. Die stationäre Lösung der Boltzmanngleichung (3.3.8) ohne Feld ist die Fermi-Dirac-Verteilung

$$f_0(k) = \left[\exp\{\beta(\hbar^2 k^2 (2m)^{-1} - E_F)\} + 1 \right]^{-1} \tag{3.4.10}$$

Wie von Schöll/11/ und Tröster /15/ gezeigt, läßt sich diese Verteilung im Falle vollständiger Nichtentartung der Leitungsbandzustände durch die gewöhnliche Boltzmann-Verteilung annähern

$$f_0(k) = n_0^{-1} \cdot \bar{n}_k \exp\{-\beta \hbar^2 k^2 (2m^*)^{-1}\} \tag{3.4.11}$$

mit der Entartungskonzentration

$$n_0 = 1/4 \left(\frac{2 m^x}{\pi \hbar^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \qquad (3.4.12)$$

Das elektrische Feld ruft eine Driftbewegung der Leitungsbandelektronen hervor, die näherungsweise durch eine Verschiebung der Energieverteilung der Leitungsbandelektronen um die Driftenergie berücksichtigt werden kann /22/

$$f(k) = \hat{n}_0^{-1} \cdot \bar{n}_4 \exp\{-\beta(\hbar\vec{k} - m^x V_D)^2 (2m)^{-1}\} \qquad (3.4.13)$$

Die Driftgeschwindigkeit V_D ist gegeben durch

$$V_D = \mu \cdot \mathcal{E} \qquad (3.4.14)$$

Der Proportionalitätsfaktor μ stellt die Elektronenbeweglichkeit dar. Für sie gilt nach Seeger /22/

$$\mu = \frac{|el|}{m} \bar{\tau}_m = \frac{|el|}{m} \int \tau_m f(v) dv \qquad (3.4.15)$$

$\bar{\tau}_m$ stellt die mittlere Stoßzeit der Elektronen beim jeweiligen Streumechanismus dar. Die wichtigsten Streumechanismen im Fall eines Ionenkristalls mit Farbzentren sind akustische Streuung, optische Streuung und Streuung an neutralen Störstellen. Die Stoßzeiten τ_m für diese Mechanismen wurden von Seeger /22/ detailliert berechnet.
Die aus diesen drei Mechanismen resultierende Beweglichkeit ist gegeben durch

$$\mu^{-1} = \mu_{ac}^{-1} + \mu_{op}^{-1} + \mu_{NS}^{-1}$$

also durch Addition der Kehrwerte der Einzelbeweglichkeiten[1].
Mit dieser Gesamtbeweglichkeit haben wir nun eine Näherungslösung der Boltzmanngleichung (3.3.8) gefunden.

Für die numerischen Rechnungen entnehmen wir $\mu(T)$ den Arbeiten von Ahrenkiel und Brown /28/ für $T < 100\,K$ und Redfield /29/ für $T \geq 100\,K$

1) Eine Addition der Einzelbeweglichkeiten würde unphysikalische Resultate ergeben. Man muß daher die "Widerstände" addieren.

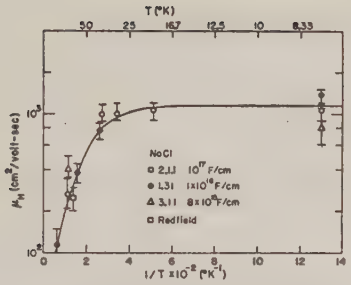

FIG. 9. Hall mobility in NaCl versus reciprocal temperature for crystals with various *F*-center concentrations.

Abb. 1: Elektronenbeweglichkeit für NaCl aus /28/ für $T < 100$ K

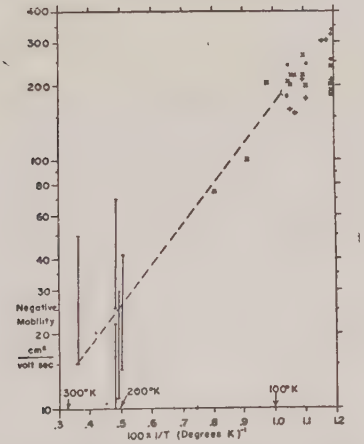

FIG. 1. Summary of mobility data on NaCl. Dots denote 10 percent probable accuracy in the mobility measurement, +'s denote 15 percent, and ×'s denote 20 percent.

Abb. 2: Elektronenbeweglichkeit für NaCl aus /29/ für $T \geq 100$ K

4. Einteilchenübergangswahrscheinlichkeiten (ÜW)

4.1 Struktur der Übergangswahrscheinlichkeiten

Nach (3.2.44) und (3.2.54 - 55) sind die strahlungslosen bzw. strahlenden ÜW durch

$$W^{K}_{nn'} = \frac{2\pi}{\hbar} Z^{-1} \sum_{m,m'} e^{-\beta E^{n'}_{m'}} |\langle nm | \hat{K}^{t} + \hat{k}^{s}(\mathcal{U}_i, R_i, \ell_a) | n'm' \rangle|^2 \delta(E^{n}_{m} - E^{n'}_{m'}) \quad (4.1.1)$$

bzw.

$$W^{S}_{nn'} = \sum_{\nu,\nu'} P_{\nu'}(t) \left[\frac{2\pi}{\hbar} Z^{-1} \sum_{m,m'} e^{-\beta E^{n'}_{m'}} |\langle nm\nu | \hat{H}^{S} | n'm'\nu' \rangle|^2 \delta(E^{n}_{m} - E^{n'}_{m'} + E_{\nu} - E_{\nu'}) \right] \quad (4.1.2)$$

gegeben. Die Elektronenwellenfunktion zum Zustand $|nm\rangle$ ist nach (2.1.7)

$$|\mathcal{X}_n\rangle := (N+S)!^{-\frac{1}{2}} P \sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_{N+S}} (-1)^{p} \left[\mathcal{Y}_{\lambda_1}(\mathcal{U}_1) \cdots \mathcal{Y}_{\lambda_S}(\mathcal{U}_S) \cdot a_{\ell^R g^R \lambda_{\ell^R g^R}(\mathcal{U}_{\lambda_{S+1}})} \cdots a_{k^R \beta^R \lambda_{k^R \beta^R}(\mathcal{U}_{\lambda_{N+S}})} \right] \quad (4.1.3)$$

mit den Wellenfunktionen der Störelektronen $\mathcal{Y}_{\lambda_i}(\mathcal{U}_i)$, $1 \leq i \leq S$, und denen der Hüllenelektronen der regulären Ionen $a_{\ell^i g^i \lambda_{\ell^i g^i}(\mathcal{U}_j)}$, $1 \leq i \neq R$, $s \leq j \leq N+s$.
Im weiteren vernachlässigen wir direkte Anregungen von Hüllenelektronen und in erster Näherung auch Modifikationen der Hüllenelektronenzustände, die durch Übergänge von Störelektronen auftreten.
Da die Einteilchenwellenfunktionen entsprechend der Hartree-Fock-Methode alle orthogonal zueinander sind, ergegen sich mit dieser Annahme die Orthogonalitätsrelationen

$$\begin{aligned}
&\langle a'_{\ell\mu\alpha_{\ell\mu}} | a_{\ell\mu\alpha_{\ell\mu}} \rangle = 1 \\
&\langle \mathcal{Y}_{\gamma} | a_{\ell\mu\alpha_{\ell\mu}} \rangle = \langle \mathcal{Y}_{\gamma'} | a_{\ell\mu\alpha_{\ell\mu}} \rangle = 0 \\
&\langle \mathcal{Y}_{\gamma} | \mathcal{Y}_{\gamma'} \rangle = \delta_{\gamma\gamma'} \\
&\langle a_{\ell\mu\alpha_{\ell\mu}} | a_{k\beta\alpha_{k\beta}} \rangle = \delta_{\ell\mu,k\beta}\, \delta_{\alpha_{\ell\mu},\alpha_{k\beta}}
\end{aligned} \quad (4.1.4)$$

bzw.

$$\langle \chi_{n'} \mid \chi_n \rangle = \delta_{nn'} \tag{4.1.5}$$

4.1.1 Strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeiten

Zuerst sollen die Matrixelemente des adiabatischen Energieoperators $\hat{k}^s(\kappa, R, \xi_a)$ untersucht werden.
Aus (2.1.8) folgt mit den Orthogonalitätsrelationen (4.1.4) und (4.1.3)

$$\langle \chi_n \mid \hat{k}^s(\kappa, R, \xi_a) \mid \chi_{n'} \rangle = (1-\delta_{nn'}) \langle \chi_n \mid \hat{h}(\kappa, R, \xi_a \mid \chi_{n'} \rangle =$$

$$= \langle \Psi_{\gamma_e} \mid -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_\kappa + e \sum_{\{l\mu\}} (a_{l\mu} + a_{l\mu} \mathcal{M}_{l\mu} \cdot \nabla_{l\mu} + m_{l\mu} \cdot \nabla_{l\mu}) C(\kappa, l\mu) + V_a(\kappa) \mid \Psi_{\gamma'_e} \rangle$$

$$+ \langle \Psi_{\gamma_e}(\kappa) \mid \sum_{\{l\mu\}\{d\mu\}} e^2 a^{\kappa}_{l\mu d\mu}(\kappa') a_{l\mu d\mu}(\kappa) C(\kappa, \kappa') \mid \Psi_{\gamma'_e}(\kappa') \rangle \tag{4.1.6}$$

Mit $m_{l\mu} = -\kappa^e \nabla_{l\mu} f_{l\mu}(\kappa)$ aus (2.1.20) ergibt sich

$$\langle \chi_n \mid \hat{h}(\kappa, R, \xi_a \mid \chi_{n'} \rangle = \langle \Psi_{\gamma_e}(\kappa) \mid -\frac{\hbar^2}{2m} + V_a(\kappa) - d_e (1+d_e)^{-1} \int \hat{S}(\gamma) F(\gamma, \kappa) d\gamma$$

$$+ e \sum_{\{l\mu\}} (a_{l\mu} + a_{l\mu}(1+d_e)^{-1} \mathcal{M}_{l\mu} \cdot \nabla_{l\mu} + \frac{1}{e} \kappa^e \nabla_{l\mu} \varphi(R^o_{l\mu}) \cdot \nabla_{l\mu}) C(\kappa, l\mu)) \mid \Psi_{\gamma'_e}(\kappa) \rangle$$

[1]

$$+ \langle \Psi_{\gamma_e}(\kappa) \mid \sum_{\{l\mu\}\{d\mu\}} e^2 a^{\kappa}_{l\mu d\mu}(\kappa') a_{l\mu d\mu}(\kappa) C(\kappa, \kappa') \mid \Psi_{\gamma'_e}(\kappa') \rangle \tag{4.1.7}$$

Demnach hängt ein Matrixelement aus (4.1.7) außer von den Elektronenkoordinaten auch von den Ionenkoordinaten ab, denn es gilt (2.1.11)

---

1) $F(\gamma, \kappa)$ ist in (B.8) definiert

$$\mathcal{R}_{\ell\mu} = R_{\ell\mu} - R^{o}_{\ell\mu} + (R^{n'}_{\ell\mu} - R^{n'}_{\ell\mu}) =: \mathcal{R}^{n'}_{\ell\mu} + X^{n'}_{\ell\mu} \qquad (4.1.8)$$

Der für einen bestimmten Elektronenzustand feste Wert

$$\mathcal{R}^{n'}_{\ell\mu} := R^{n'}_{\ell\mu} - R^{o}_{\ell\mu} \qquad (4.1.9)$$

wird aus (2.1.27) bestimmt.

Setzt man (4.1.8) in (4.1.7) ein, führt die Normalkoordinatentransformation $X^{n}_{\ell s} = \sum_r S_{r,\ell s}\, Q^{n}_{r}\, M^{-1}_{\ell s}$ nach (2.2.16) mit (2.2.19) durch und vernachlässigt die Austauschwechselwirkung zwischen Stör- und Hüllenelektronen in (4.1.7), so ergibt sich für das Gesamtmatrixelement des Operators $\hat{k}^{s}(\varkappa, R, \mathcal{E}_a)$

$$\langle nm \mid \hat{k}^{s}(\varkappa, R, \mathcal{E}_a) \mid n'm' \rangle =$$

$$= \langle \varphi^{n}_{m} | \langle \Psi_{\eta} | -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\varkappa} + V_a(H) - d_e(1+d_e)^{-1} \int \hat{S}(\eta) F(\eta,\varkappa)\, d\eta + e\sum_{\{\ell\mu\}} (a_{\ell\mu} +$$

$$+ a_{\ell\mu}(1+d_e)^{-1} \mathcal{R}^{n'}_{\ell\mu}\cdot\nabla_{\ell\mu} + \frac{1}{e}\varkappa^{e}\nabla_{\ell\mu}\varphi(R^{o}_{\ell\mu})\cdot\nabla_{\ell\mu} + \sum_r S_{\ell\mu,r}\, Q^{n'}_{r}\cdot\nabla_{\ell\mu}) G(\varkappa,\ell\mu) \mid \Psi_{\eta'} \rangle \mid \varphi^{n'}_{m'} \rangle \qquad (4.1.10)$$

Das Matrixelement des Operators $\hat{K}^{t}$ für Einteilchenübergänge (1.23)

$$\langle nm \mid \hat{K}^{t} \mid n'm' \rangle =$$

$$= \sum_{\ell\mu} -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\ell\mu}} \left[2\langle \Psi_n \mid \nabla_{\ell\mu} \mid \Psi_{n'} \rangle \langle \varphi^{n}_{m} \mid \nabla_{\ell\mu} \mid \varphi^{n'}_{m'} \rangle + \langle \Psi_n \mid \Delta_{\ell\mu} \mid \Psi_{n'} \rangle \langle \varphi^{n}_{m} \mid \varphi^{n'}_{m'} \rangle \right.$$

schreibt sich in Normalkoordinaten unter Beachtung der Orthogonalitätsbedingungen (4.1.4)

$$\langle nm \mid \hat{K}^{t} \mid n'm' \rangle =$$

$$= \sum_{\ell} -\frac{\hbar^2}{2} \left[2\langle \Psi_\eta \mid \frac{\partial}{\partial Q_\ell} \mid \Psi_{\eta'} \rangle \langle \varphi^{n}_{m} \mid \frac{\partial}{\partial Q_\ell} \mid \varphi^{n'}_{m'} \rangle + \langle \Psi_\eta \mid \frac{\partial^2}{\partial Q_\ell^2} \mid \Psi_{\eta'} \rangle \langle \varphi^{n}_{m} \mid \varphi^{n'}_{m'} \rangle \right. \qquad (4.1.11)$$

Die in (4.1.10) und (4.1.11) auftretenden dynamischen Wellenfunktionen sind in der Normalkoordinatendarstellung durch

$$\Psi_\gamma = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} \sum_{t_1 \cdots t_\nu} Q^\gamma_{t_1} \cdots Q^\gamma_{t_\nu} f^\gamma_{t_1 \cdots t_\nu}(\kappa) \tag{4.1.12}$$

gegeben (vgl. (2.2.5)). Im Abschnitt 2 beschränkten wir uns auf die lineare Näherung

$$\Psi_\gamma = \overset{\circ}{\Psi}_\gamma + \sum_{t=1}^{h_\gamma} Q^\gamma_t f^\gamma_t \tag{4.1.13}$$

Da wir jedoch zur weiteren Auswertung der CW eine Methode von Heinzel /6a/ verwenden wollen, rechnen wir hier zunächst mit der allgemeinen Form (4.1.12) und nehmen an geeigneter Stelle die Beschränkung auf (4.1.13) vor. Zur Vereinfachung der Schreibweise definieren wir noch

$$\sum_\ell \hat{O}_2(\ell) Q^{n'}_\ell := \sum_{\{\ell\mu\}} \sum_\ell (1+d_e)^{-1} M^{-1}_{\ell\mu} \nabla_{\ell\mu} C(\kappa, \ell\mu) S_{\ell\mu,\ell} Q^{n'}_\ell \tag{4.1.14}$$

$$\hat{O}_1 := \sum_{\{\ell\mu\}} e\left(a_{\ell\mu} + a_{\ell\mu}(1+d_e)^{-1} \mathfrak{R}^{n'}_{\ell\mu} \cdot \nabla_{\ell\mu} + e^{-1} \chi_e \nabla_{\ell\mu} \varphi(R^\circ_{\ell\mu}) \cdot \nabla_{\ell\mu}\right) C(\kappa, \ell\mu)$$
$$- d_e (1+d_e)^{-1} \int \hat{g}(\gamma) F(\gamma, \kappa)\, d\gamma - (2m)^{-1} \hbar^2 \Delta_\kappa + V_a(\kappa) \tag{4.1.15}$$

Mit diesen Definitionen und (4.1.12) lassen sich die Nichtdiagonalelemente des Kristalloperators $\hat{K}$ folgendermaßen schreiben

$$\langle nm | \hat{K} | n'm' \rangle = (1 - \delta_{nn'} \delta_{mm'}) \langle nm | \hat{K}^t + \hat{k}^s(\kappa, R, \xi_a) | n'm' \rangle =$$
$$= \langle \varphi^n_m | \langle \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} \sum_{t_1 \cdots t_\nu} Q^n_{t_1} \cdots Q^n_{t_\nu} f_{t_1 \cdots t_\nu} | \hat{K}^t + \hat{O}_1 + \sum_\ell \hat{O}_2(\ell) \cdot Q^{n'}_\ell |$$
$$| \sum_{\nu'=0} \frac{1}{\nu'!} \sum_{t'_1 \cdots t'_{\nu'}} Q^{n'}_{t'_1} \cdots Q^n_{t'_{\nu'}} f_{t'_1 \cdots t'_{\nu'}} \rangle | \varphi^{n'}_{m'} \rangle \tag{4.1.16}$$

Mit

$$\frac{\partial}{\partial Q}\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{1}{\nu!}\sum_{t_1\cdots t_\nu}Q^n_{t_1}\cdots Q^n_{t_\nu}f_{t_1\cdots t_\nu}=\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{1}{\nu!}\sum_{t_1\cdots t_\nu,t}Q^n_{t_1}\cdots Q^n_{t_\nu}f_{t_1\cdots t_\nu,t}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial Q^2}\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{1}{\nu!}\sum_{t_1\cdots t_\nu}Q^n_{t_1}\cdots Q^n_{t_\nu}f_{t_1\cdots t_\nu}=\sum_{\nu=0}^{\infty}\frac{1}{\nu!}\sum_{t_1\cdots t_\nu,tt}Q^n_{t_1}\cdots Q^n_{t_\nu}f_{t_1\cdots t_\nu,tt} \qquad (4.1.17)$$

und den Definitionen

$$N^1_{\substack{t_1\cdots t_\nu\\ t'_1\cdots t'_{\nu'}}}:=\frac{1}{\nu!}\frac{1}{\nu'!}\langle f_{t_1\cdots t_\nu}\,|\,\hat{O}_1\,|\,f_{t'_1\cdots t'_{\nu'}}\rangle$$

$$N^2_{\substack{t_1\cdots t_\nu\\ t'_1\cdots t'_{\nu'}t'}}:=\frac{1}{\nu!}\frac{1}{\nu'!}\langle f_{t_1\cdots t_\nu}\,|\,f_{t'_1\cdots t'_{\nu'}t'}\rangle\hbar^2$$

$$N^3_{\substack{t_1\cdots t_\nu\\ t'_1\cdots t'_{\nu'}t'}}:=\frac{1}{\nu!}\frac{1}{\nu'!}\langle f_{t_1\cdots t_\nu}\,|\,\hat{O}_2(t')\,|\,f_{t'_1\cdots t'_{\nu'}}\rangle$$

$$N^4_{\substack{t_1\cdots t_\nu\\ t'_1\cdots t'_{\nu'}t't'}}:=-\frac{\hbar^2}{2}\cdot\frac{1}{\nu!}\frac{1}{\nu'!}\langle f_{t_1\cdots t_\nu}\,|\,f_{t'_1\cdots t'_{\nu'}t't'}\rangle \qquad (4.1.18)$$

sowie

$$\hat{N}:=\sum_{\substack{\nu\,t_1\cdots t_\nu\\ \nu'\,t'_1\cdots t'_{\nu'}\,t'}}N^1_{\substack{t_1\cdots t_\nu\\ t'_1\cdots t'_{\nu'}}}\left(\frac{\partial}{\partial\varrho_{t_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial\varrho_{t_\nu}}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\varrho_{t'_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial\varrho_{t'_{\nu'}}}\right)+N^2_{\substack{t_1\cdots t_\nu\\ t'_1\cdots t'_{\nu'}t'}}\left(\frac{\partial}{\partial\varrho_{t_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial\varrho_{t_\nu}}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\varrho_{t'_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial\varrho_{t'_{\nu'}}}\right)\frac{\partial}{\partial\delta_{t'}}$$

$$+N^3_{\substack{t_1\cdots t_\nu\\ t'_1\cdots t'_{\nu'}t'}}\left(\frac{\partial}{\partial\varrho_{t_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial\varrho_{t_\nu}}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\varrho_{t'_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial\varrho_{t'_{\nu'}}}\right)\frac{\partial}{\partial\delta_{t'}}+N^4_{\substack{t_1\cdots t_\nu\\ t'_1\cdots t'_{\nu'}t't'}}\left(\frac{\partial}{\partial\varrho_{t_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial\varrho_{t_\nu}}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\varrho_{t'_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial\varrho_{t'_{\nu'}}}\right)\frac{\partial^2}{\partial\delta_{t'}^2}\ ^{1)} \qquad (4.1.19)$$

ergibt sich aus (4.1.16) mit der Technik der erzeugenden Funktionen

---

1) $\frac{\partial}{\partial Q^{n'}_{t'}}=i\,P_{t'}=\frac{\partial}{\partial\delta_{t'}}\,exp\left(i\varrho_{t'}\delta_{t'}\right)\Big|_{\delta_{t'}=0}$

$$\langle nm \mid \hat{K}^t + \hat{k}^s(\kappa, R, \xi_a) \mid n'm' \rangle =$$

$$= \hat{N} \langle \varphi_m^n \mid e^{\sum_t Q_t S_t} \cdot e^{\sum_{t'} Q_{t'} S_{t'}} e^{i \sum_{t'} P_{t'} \delta_{t'}} \mid \varphi_{m'}^{n'} \rangle \Big|_{S_t, S_{t'}, \delta_{t'} = 0} \qquad (4.1.20)$$

bzw.

$$\left| \langle nm \mid \hat{K}^t + \hat{k}^s(\kappa, R, \xi_a) \mid n'm' \rangle \right|^2 =$$

$$= N N^* \langle \varphi_m^n \mid e^{\sum_t Q_t S_t} \cdot e^{\sum_{t'} Q_{t'} S_{t'}} e^{i \sum_{t'} P_{t'} \delta_{t'}} \mid \varphi_{m'}^{n'} \rangle \times$$

$$\times \langle \varphi_{m'}^{n'} \mid e^{\sum_t Q_t^* S_t^*} \cdot e^{\sum_{t'} Q_{t'}^* S_{t'}^*} e^{-i \sum_{t'} P_t \delta_{t'}^*} \mid \varphi_m^n \rangle \Big|_{\substack{S_t, S_{t'}, \delta_{t'} = 0 \\ S_t^*, S_{t'}^*, \delta_{t'}^* = 0}} \qquad (4.1.21)$$

1)

4.1.2 Strahlende Obergangswahrscheinlichkeiten

Nach (3.2.44) mit (3.2.51) sind sie gegeben durch

$$W_{nn'}^s = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu,\nu'} P_\nu \sum_{mm'} f_{m'}(\beta) \left| \langle nm\nu \mid \hat{H}^s \mid n'm'\nu' \rangle \right|^2 \delta(E_m^n - E_{m'}^{n'} + E_\nu - E_{\nu'}) \qquad (4.1.22)$$

Die Wechselwirkung des Strahlungsfeldes mit dem Kristall sei auf die Wechselwirkung mit den Störelektronen beschränkt

$$\hat{H}^s = - e \int d^3\kappa \; \vec{j}(\kappa) \cdot \vec{A}(\kappa) \qquad (4.1.23)$$

mit dem Strom der Störelektronen $\vec{j}(\kappa)$ und dem elektromagnetischen Vektorpotential $\vec{A}(\kappa)$.
Es ergibt sich in der Dipolnäherung /24/, wenn wir uns auf Ein-Photonenprozesse beschränken

---

1) N^* ist der zu N konjugiert komplexe Operator; er wirkt auf die gesternten Größen

$$|\langle n m \nu | \hat{H}^s | n' m' \nu' \rangle|^2 =$$

$$= \frac{e 2\pi \hbar}{3V} \cdot \omega_\varkappa |\langle n m | \varkappa | n' m' \rangle|^2 \left[(\nu'_\varkappa + 1) \delta_{\nu_\varkappa \nu'_\varkappa + 1} + \nu'_\varkappa \delta_{\nu_\varkappa \nu'_\varkappa - 1} \right] \quad (4.1.24)$$

und somit ist

$$W^s_{n\nu, n'\nu'} = \frac{(2\pi)^2}{3V} \sum_{\varkappa=1}^{M} \omega_\varkappa \cdot Z^{-1} \sum_{m m'} e^{-\beta E^{n'}_{m'}} |\langle n m | e\varkappa | n' m' \rangle|^2 \times$$

$$\times \delta(E^n_m - E^{n'}_{m'} + E_\nu - E_{\nu'}) \prod_{\substack{\lambda=1 \\ \neq \varkappa}}^{M} \delta_{\nu_\lambda \nu'_\lambda} \left[(\nu'_\varkappa + 1) \delta_{\nu_\varkappa \nu'_\varkappa + 1} + \nu'_\varkappa \delta_{\nu_\varkappa \nu'_\varkappa - 1} \right] \quad (4.1.25)$$

Der Operator $\varkappa$ in (4.1.24) und (4.1.25) wirkt nur auf die Elektronenfreiheitsgrade und ist somit bezüglich der Phononenzustände diagonal.
Definieren wir daher

$$R^{t_1 \cdots t_\nu}_{t'_1 \cdots t'_{\nu'}} := \frac{1}{\nu!} \frac{1}{\nu'!} \langle f_{t_1} \cdots f_{t_\nu} | e\varkappa | f_{t'_1} \cdots f_{t'_{\nu'}} \rangle \quad (4.1.26)$$

und den zur erzeugenden Funktion gehörenden Differentialoperator

$$\hat{R} := \sum_{\substack{\nu t_1 \cdots t_\nu \\ \nu' t'_1 \cdots t'_{\nu'}}} R^{t_1 \cdots t_\nu}_{t'_1 \cdots t'_{\nu'}} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta_{t_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial \vartheta_{t_\nu}} \right) \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta_{t'_1}} \cdots \frac{\partial}{\partial \vartheta_{t'_{\nu'}}} \right) \quad (4.1.27)$$

erhalten wir mit der dynamischen Wellenfunktion (4.1.12)

$$\langle n m | e\varkappa | n' m' \rangle = \hat{R} \langle \varphi^n_m | \exp\left(\sum_t Q_t \vartheta_t\right) \exp\left(\sum_{t'} Q_{t'} \vartheta_{t'}\right) | \varphi^{n'}_{m'} \rangle \Big|_{\vartheta_t, \vartheta_{t'} = 0} \quad (4.1.28)$$

Da der Operator $\hat{R}$ keine Ableitung nach δ_t enthält, läßt sich (4.1.28) analog zu (4.1.20) schreiben

$$\langle n m | e\varkappa | n' m' \rangle = \hat{R} \langle \varphi^n_m | \exp \sum_t Q_t \vartheta_t \exp\left(\sum_{t'} Q_{t'} \vartheta_{t'}\right) \exp\left(i \sum_{t'} P_{t'} \delta_{t'}\right) | \varphi^{n'}_{m'} \rangle \Big|_{\vartheta_t, \vartheta_{t'}, \delta_{t'} = 0} \quad (4.1.29)$$

bzw.

$$|\langle nm|e^{\kappa}|n'm'\rangle|^2 = \hat{R}\hat{R}^* \langle \varphi^n_m | e^{\sum_t Q_t \vartheta_t} e^{\sum_{t'} Q_{t'} \vartheta_{t'}} e^{i\sum_{t'} P_{t'} \delta_{t'}} | \varphi^{n'}_{m'} \rangle \times$$

$$\times \langle \varphi^{n'}_{m'} | e^{\sum_{t'} Q_{t'} \vartheta^*_{t'}} e^{\sum_t Q_t \vartheta^*_t} e^{-i\sum_t P_t \delta^{\kappa}_t} | \varphi^n_m \rangle \Big|_{\substack{\vartheta_t \vartheta_{t'} \delta_{t'} = 0 \\ \vartheta^*_t \vartheta^*_{t'} \delta^{\kappa}_{t'} = 0}} \qquad (4.1.30)$$

4.2 Analyse des vibronischen Anteils

Wir definieren

$$\Pi(\Omega, \beta) := Z^{-1} \sum_{mm'} e^{-\beta E^{n'}_{m'}} \langle \varphi^n_m | e^{\sum_t Q_t \gamma_t} e^{i\sum_t P_t \delta_t} | \varphi^{n'}_{m'} \rangle \times$$

$$\times \langle \varphi^{n'}_{m'} | e^{\sum_t Q_t \gamma^{\kappa}_t} e^{-\sum_t P_t \delta^*_t} | \varphi^n_m \rangle \, \delta(E^n_m - E^{n'}_{m'} + \Omega) \qquad (4.2.1)$$

[1)]

mit

$$\gamma_t := \vartheta_t + \vartheta_{t'} \quad ; \quad \gamma^{\kappa}_t = \vartheta^{\kappa}_t + \vartheta^{\kappa}_{t'} \qquad (4.2.2)$$

Mit diesen Definitionen lassen sich die OW folgendermaßen darstellen

$$W^s(\Omega, \beta) = \hat{R}\hat{R}^* e^{\sum_t \alpha^{nn'}_t (\gamma_t + \gamma^{\kappa}_t - \vartheta_t - \vartheta^{\kappa}_t)} \Pi(\Omega, \beta)$$

$$W^k(\beta) = \hat{N}\hat{N}^* e^{\sum_t \alpha^{nn'}_t (\gamma_t + \gamma^*_t - \vartheta_t - \vartheta^*_t)} \Pi(\Omega = 0, \beta) \qquad (4.2.3)$$

[2)]

---

1) Für Terme, bei denen keine Ableitung $\partial / \partial Q^n_t$ vorkommt, ist $\delta_t = \delta^*_t = 0$ zu setzen.
Ω ist die Energiedifferenz des Strahlungsfeldes zwischen den Zuständen ν und ν' : $\Omega := E_\nu - E_{\nu'}$

2) $W^s_{n\nu, n'\nu'} = (2\pi)^2 (3V)^{-1} \sum_{\varkappa} W^s(\Omega, \beta)$

$$d_t^{nn'} := Q_t^{n'} - Q_t^{n} \tag{4.2.4}$$

$d_t^{nn'}$ ist die Koordinatenverschiebung der Normalschwingung t beim Übergang vom Elektronenzustand n' in den Zustand n. $\Pi'(\Omega,\beta)$ läßt sich entsprechend einer Methode von Heinzel /6,6a/ auswerten. Die -langwierigen- Rechnungen finden sich bei Heinzel /6a/, Rojas /25/, Tröster /15a/, Schupfner /26/.

Man erhält schließlich unter Vernachlässigung der anharmonischen Energiekorrekturen

$$\Pi'(\Omega,\beta) = \sum_{\mu_1 \cdots \mu_s} \prod_{t=1}^{S} \sigma_t(\mu_t,\beta)\, \delta_{\gamma/2}\left(u_n^n - u_{n'}^{n'} - \sum_t \mu_t \hbar\omega_t + \Omega\right) \tag{4.2.5}$$

$\Pi'(\Omega,\beta)$ ist somit nur über die aufgeweichte Deltafunktion

$$\delta_{\gamma/2}(x) = \frac{1}{2\pi}\,\frac{\gamma}{x^2 + \gamma^2/4} \tag{4.2.6}$$

von der Photonenenergiedifferenz Ω abhängig. (Für strahlungslose Übergänge ist Ω identisch 0 zu setzen; γ ist die thermisch gemittelte Linienbreite.) Der Parameter S ist gleich der Anzahl der an das Störelektron ankoppelnden Normalschwingungen.
Die Einoszillatorenfunktionen

$$\sigma_t(\mu_t,\beta) = \exp\left[\alpha_t(1-\alpha_t)^{-1}\left(d_{1t}d_{2t} + d_{1t}^{x}d_{2t}^{x}\right) + \tfrac{1}{2}\left(d_{1t}+d_{1t}^{x}\right)\right] \sum_m \frac{a_t^{m+\mu_t}\, b_t^{m}}{(m+\mu_t)!\, m!} \tag{4.2.7}$$

sind über die aufgeweichte Deltafunktion miteinander verkoppelt. Die einzelnen Parameter in (4.2.7) sind in Anhang G definiert.
Da die Störelektronen des F- bzw. F'-Zentrums vorwiegend an Gitterschwingungen des optisch longitudinalen Zweiges gekoppelt sind /5/, kann man wegen der Quasientartung dieses Zweiges annehmen, daß alle Oszillatoren beim Elektronenübergang eine einheitliche Frequenzänderung erfahren.

$$\omega_t^{n} - \omega_t^{n'} = \omega^{n} - \omega^{n'} \quad ; \quad 1 \le t \le S \tag{4.2.8}$$

Ist die Phononenfrequenz für verschiedene Elektronenzustände gleich, verschwindet also $\omega^n - \omega^{n'}$, so ergibt sich

$$\Gamma(\Omega,\beta) = \sum_{\mu} \sigma(\mu,\beta)\, \delta_{\gamma/2}(\Omega + u_n^n - u_{n'}^{n'} - \mu\hbar\omega) \tag{4.2.9}$$

mit

$$\mu := \sum_t \mu_t$$

$$\sigma(\mu,\beta) = \prod_{t=1}^{s} \sigma_t(\mu_t,\beta) \tag{4.2.10}$$

Im Falle statischer Näherung setzt man alle Parameter $\delta, \eta = 0$ und man erhält

$$\Gamma(\Omega,\beta) = \sum_{\mu} \sigma^0(\mu,\beta)\, \delta_{\gamma/2}(\Omega + u_n^n - u_{n'}^{n'} - \mu\hbar\omega) \tag{4.2.11}$$

Die Funktionen $\sigma(\mu,\beta)$ bzw. $\sigma^0(\mu,\beta)$ haben analytische Struktur und sind einer numerischen Berechnung gut zugänglich, ebenso die entsprechenden Ableitungen, die durch Anwenden der Operatoren $\hat{R}, \hat{R}^x, \hat{N}, \hat{N}^x$ zu bestimmen sind (s. Anhang G).

Die Ordnung der Elektron-Phonon-Kopplung entspricht der Ordnung der Differentiationen bezüglich der Parameter ϑ_t bzw. $\vartheta_{t'}$. Beschränken wir uns auf die lineare Näherung der dynamischen Elektronenwellenfunktionen, so reduziert sich der Operator $\hat{N}$ auf

$$\hat{N} = \sum_{\nu',\nu} \Big[\sum_{t_1 t_1'} N^1_{t_1 t_1'} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t_1}} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t_1'}} + \sum_{t_1 t_1' t'} N^2_{t_1 t_1' t'} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t_1}} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t_1'}} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t'}} + \sum_{t_1 t_1' t'} N^3_{t_1 t_1' t'} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t_1}} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t_1'}} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t'}} \Big] \tag{4.2.12}$$

$\hat{N}^x$ ist analog definiert.

Setzen wir für den Zielzustand die statische Näherung $\Psi(u,R) = \Psi^0(u)$ ein, verbleibt:

$$\hat{N} = \sum_{\nu'=0}^{1} \Big[\sum_{t_1'} N^1_{t_1'} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t_1'}} + \sum_{t_1' t'} N^2_{t_1' t'} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t_1'}} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t'}} + \sum_{t_1' t'} N^3_{t_1'} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t_1'}} \frac{\partial}{\partial\vartheta_{t'}} \Big] \tag{4.2.13}$$

Die Differentiation von $\sigma(\mu,\beta)$ nach den entsprechenden Parametern ist in Anhang G durchgeführt.

Bei den strahlenden Obergängen beschränken wir uns auf die statische Näherung, da nach /6/ der Einfluß der dynamischen Elektron-Gitterkopplung auf die Lage des Bandenmaximums unerheblich ist. Der Operator $\hat{R}$ geht dann über in

$$\hat{R} = \hat{R}_{00} := \langle \mathring{\Psi}_n | e x | \mathring{\Psi}_{n'} \rangle \tag{4.2.14}$$

und $G(\mu, \beta)$ geht nach (4.2.11) über in $G^0(\mu, \beta)$.
Damit ist der vibronische Anteil der Übergangswahrscheinlichkeiten strukturell bekannt. Im nächsten Abschnitt sollen nun die elektronischen Matrixelemente $N^1_{t,t'}$, $N^2_{t,t'}$, $N^3_{t,t'}$, $\hat{R}_{00}$ untersucht werden.

4.3 Elektronische Matrixelemente der strahlungslosen Übergänge

Zu ihrer Berechnung ist die explizite Kenntnis der Störstellenwellenfunktionen nötig. Die statischen und dynamischen Wellenfunktionen der gebundenen Störstellenzustände sind in Kapitel 2.1 angegeben. Für die Leitungsbandwellenfunktionen müssen wir gemäß Kapitel 3 Blochfunktionen des idelalen Kristalls wählen.

Bei den strahlungslosen Übergängen haben wir zwei Fälle zu unterscheiden: je nachdem ob die Funktion $\Psi_{\gamma'}$, auf die die Operatoren $\hat{K}^t$, $\hat{K}^s(\kappa, R, \xi_a)$ wirken, eine Blochfunktion oder die Wellenfunktion eines gebundenen Zustandes ist, ergeben sich verschiedene Matrixelemente.
Für den letzteren Fall sind sie durch (4.1.1) gegeben. Die Blochfunktion des idealen Kristalls ist jedoch unabhängig von den Normalkoordinaten Q_r, so daß gilt

$$\hat{K}^t | \Psi_{Bloch} \rangle = 0 \tag{4.3.1}$$

Beachten wir außerdem die Eigenwertgleichung für die Blochzustände

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_\kappa + \sum_{l\mu} a_{l\mu} G(\kappa, l\mu) \right] \Psi(\kappa, k) = E(k) \Psi(\kappa, k) \tag{4.3.2}$$

und

$$\sum_{l\mu} = \sum_{(l\mu)} + \sum_{l'\mu'} \tag{4.3.3}$$

so reduziert sich das Matrixelement $\langle \Psi_\gamma | \hat{K} | \Psi_\beta \rangle (1 - \delta_{\gamma\beta})$ wegen $\mathcal{M}^B = 0$ auf

$$\langle \Psi_\eta | \hat{K} | \Psi_B \rangle = \langle \Psi_\eta | \hat{k}^s(x, R, \ell_a) | \Psi_B \rangle =$$

$$= \langle \Psi_\eta | -\sum_{\ell^i \mu^i} e a_{\ell^i \mu^i} C(x, \ell^i \mu^i) + \sum_{\{\ell\mu\}} [\chi^e \nabla_{\ell\mu} \varphi(R^o_{\ell\mu}) \cdot \nabla_{\ell\mu}$$

$$+ e M_{\ell\mu}^{-\frac{1}{2}} S_{\Gamma, \ell\mu} \cdot \nabla_{\ell\mu}] C(x, \ell\mu) + V_a(x) | \Psi_B \rangle \qquad (4.3.4)$$

Von den in unserem Modell zugelassenen Einteilchenübergängen vernachlässigen wir den strahlungslosen Übergang $F \longrightarrow F^*$ wegen der großen Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand bei Alkalihalogeniden /11/. Die Übergänge ins Leitungsband vom angeregten F-Zentrum erfolgen strahlungslos, ebenso wie der Einfang bzw. die Rekombination von Leitungselektronen ($L \longrightarrow F'$, $L \longrightarrow F^*$).

Bei der Umwandlung der Gittersumme $\sum_{\ell\mu\}}$ in eine Summation über gruppentheoretische Schalen nach Anhang C ist folgendes zu beachten:
$\sum_{\{\ell\mu\}}$ bedeutet eine Summation im Mosaikblock, wobei über die Störstellenorte nicht summiert werden darf. Um daher die Summenumformung durchführen zu können, muß die Störstellendichte genügend klein sein, um die Summation um ein Störzentrum mit genügender Genauigkeit durchführen zu können, ohne dabei über ein anderes Störzentrum zu summieren.
Wegen dieser Bedingung vernachlässigen wir bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten an einem Störzentrum den Term $\sum_{\ell^i \mu^i} e a_{\ell^i \mu^i} C(x, \ell^i \mu^i)$ und wir erhalten statt (4.3.4)

$$\langle \Psi_\eta | \hat{K} | \Psi_B \rangle = \langle \Psi_\eta | \sum_{\{\ell\mu\}} [\chi^e \nabla_{\ell\mu} \varphi(R^o_{\ell\mu}) \cdot \nabla_{\ell\mu} +$$

$$+ e M_{\ell\mu}^{-\frac{1}{2}} S_{\Gamma, \ell\mu} \cdot \nabla_{\ell\mu}] C(x, \ell\mu) + V_a(x) | \Psi_B \rangle \qquad (4.3.5)$$

Die einzelnen Matrixelemente sind in Anhang H explizit berechnet.

5. Numerische Ergebnisse

5.1 Dynamische Variationsparameter

Die zur Berechnung der dynamischen Variationsparameter benötigten statischen Variationsparameter übernehmen wir von Sieber /13/ und Renn /7/. Ihre Werte für NaCl sind:

α_0[Å]	γ_0[Å]	δ_0[Å]	ε_0[Å]	β_0
1.03	0.87	0.81	0.91	86 + 0.0008·E

Tabelle 1: Statische Variationsparameter für NaCl

Der statische Mischungsparameter β_0 ist dimensionslos und schwach vom äußeren Feld abhängig. Die Feldstärke E ist in kV/cm einzusetzen. Mit diesen Werten berechnen wir entsprechend den Gleichungen (D.12-19) die Normierungskonstanten $c(\varkappa|\vartheta)$ [1]. Wir erhalten:

c(F/0)	$c(F^{\varkappa}/0)$	c(F'/0)	$c(F/\alpha)$
$0.604\ 10^{3}$	$0.588\ 10^{3}$	$0.116\ 10^{4}$	0.362

$c(F^{\lambda}/\gamma)$	$c(F^{\lambda}/\delta)$	$c(F'/\varepsilon)$	$c(F^{\varkappa}/\beta)$
$0.479\ 10^{-2}$	0.528	0.958	$0.144\ 10^{13}$

Tabelle 2: Normierungskonstanten

1) Alle sonst noch benötigten Konstanten von NaCl sind in Anhang I tabellarisch aufgelistet.

Die Dimension der Konstanten $c(\varkappa|0)$ ist $g^{\frac{1}{2}}cm$, die der Konstanten $c(\varkappa|\vartheta)$ ist $g^{\frac{1}{2}}cm^2s^{-2}$, ausgenommen die Konstante $c(F^*|\beta)$, die die Dimension $g^{\frac{1}{2}}cms^{-2}$ hat.

Die Elemente der Matrix $a_{\chi\chi}$ werden aus den Gleichungen (D.4-11) berechnet. $a_{\beta\beta}$ hat die Dimension gcm^2s^{-2}, $a_{\beta\gamma}$ und $a_{\beta\delta}$ haben die Dimension gcm^3s^{-2}; die Dimension aller übrigen Elemente ist gcm^4s^{-2}. Die Ableitungen nach den verschiedenen Variationsparametern sind vertauschbar, die Matrix $a_{\chi\chi}$ ist daher symmetrisch.

$a_{\alpha\alpha}$	$a_{\gamma\gamma}$	$a_{\delta\delta}$	$a_{\varepsilon\varepsilon}$	$a_{\gamma\delta}$	$a_{\beta\beta}$	$a_{\beta\gamma}$	$a_{\beta\delta}$
$0.20\ 10^{-26}$	$0.19\ 10^{-30}$	$0.26\ 10^{-26}$	$0.46\ 10^{-26}$	$0.02E10^{-26}$	$0.83\ 10^{-10}$	$-0.6\ 10^{-22}$	$0.29\ 10^{-23}$

Tabelle 3a: Matrixelemente $a_{\chi\chi}$

Lediglich das Element $a_{\gamma\delta}$ zeigt eine bemerkbare Feldabhängigkeit. Die zur Berechnung der dynamischen Variationsparameter benötigten Matrixelemente $a^{-1}_{\chi\chi}$ erhalten wir durch Invertieren der Matrix $a_{\chi\chi}$

$a^{-1}_{\alpha\alpha}$	$a^{-1}_{\gamma\gamma}$	$a^{-1}_{\delta\delta}$	$a^{-1}_{\varepsilon\varepsilon}$	$a^{-1}_{\gamma\delta}$	$a^{-1}_{\beta\beta}$	$a^{-1}_{\beta\gamma}$	$a^{-1}_{\beta\delta}$
$0.5\ 10^{26}$	$0.5\ 10^{31}$	$0.4\ 10^{27}$	$0.2\ 10^{27}$	$-0.4E\ 10^{24}$	$0.1\ 10^{11}$	$0.3\ 10^{19}$	$-0.2\ 10^{16}$

Tabelle 3b: Matrixelemente $a^{-1}_{\chi\chi}$

Schließlich berechnen wir nach Anhang E die dimensionslosen Konstanten $C^{-1\,\varkappa\vartheta}_{\varkappa'\vartheta'}$ bzw. $C^{\varkappa\vartheta}_{\varkappa'\vartheta'}$.

$C^{-1\,\alpha\vartheta}_{\alpha'\vartheta'}$ ↓ $\alpha\vartheta$ →	FO	F^xO	$F\mathcal{L}$	$F^x\gamma$	$F^x\delta$	$F^x\beta$
FO	1.0	-	-	-	-	-
F^xO	-2.24	2.45	-	-	-	-
$F\mathcal{L}$	0.79	0.12	0.15	-	-	-
$F^x\gamma$	1.10	-0.51	-0.78	0.85	-	-
$F^x\delta$	0.74	-0.55	-0.93	-0.14	1.15	-
$F^x\beta$	0.26	-0.11	-0.13	-1.67	-0.05	1.57

Tabelle 4: Konstanten $C^{-1\,\alpha\vartheta}_{\alpha'\vartheta'}$

$C^{\alpha\vartheta}_{\alpha'\vartheta'}$ ↓ $\alpha\vartheta$ →	FO	F^xO	$F\mathcal{L}$	$F^x\gamma$	$F^x\delta$	$F^x\beta$
FO	1.0	-	-	-	-	-
F^xO	0.91	0.41	-	-	-	-
$F\mathcal{L}$	-5.92	-0.31	6.62	-	-	-
$F^x\gamma$	-6.05	-0.04	6.05	1.17	-	-
$F^x\delta$	-5.77	-0.06	6.13	0.15	0.87	-
$F^x\beta$	-7.22	-0.04	7.18	1.25	0.03	0.64

Tabelle 5: Konstanten $C^{\alpha\vartheta}_{\alpha'\vartheta'}$

Mit diesen Werten lassen sich die in (2.2.30) bzw. (H.12) definierten Konstanten k^{i}_{ν} berechnen.

	Q_{FO}	$Q_{F\alpha}$	Q_{F^*O}	$Q_{F^*\gamma}$	$Q_{F^*\delta}$	$Q_{F^*\beta}$
k^{i}_{α}	$1.05\ 10^{26}$	$-1.17\ 10^{26}$	$0.55\ 10^{26}$	-	-	-
k^{i}_{γ}	$2.4\ 10^{31}$	$-2.4\ 10^{31}$	$0.1\ 10^{30}$	$-4.7\ 10^{30}$	-	-
k^{i}_{δ}	$-1.5\ 10^{28}$	$1.66\ 10^{28}$	$0.17\ 10^{27}$	$0.37\ 10^{27}$	$2.41\ 10^{27}$	-
k^{i}_{β}	$1.0\ 10^{23}$	$-1.05\ 10^{23}$	$0.06\ 10^{22}$	$1.7\ 10^{22}$	$0.04\ 10^{22}$	$0.8\ 10^{22}$

Tabelle 6a: Elektron-Phonon-Kopplungskoeffizienten (F-Zentrum)

	$Q_{F'O}$	$Q_{F'\varepsilon}$
k^{i}_{ε}	$1.4\ 10^{26}$	$-1.5\ 10^{26}$

Tabelle 6b: Elektron-Phonon-Kopplungskoeffizienten (F'-Zentrum)

Die Werte zeigen, daß die Störelektronen der F-Zentren hauptsächlich an diejenigen Gitterschwingungen gekoppelt sind, die mit dem Grundzustand des F-Zentrums verknüpft sind.

Weiter berechnen wir die Koordinatenverschiebungen der verallgemeinerten Koordinaten Q_{FO} und Q_{F^*O} sowie $Q_{F'O}$ für die in Betracht gezogenen Elektronenübergänge. Nach (2.2.29) ist

$$A^{nn'}_{\varkappa O} = 2M_o \sum_{\varkappa''} c(\varkappa''|O)\, c^{\varkappa O}_{\varkappa'' O}\, (n_{\varkappa''} - n'_{\varkappa''})$$

Wir erhalten daher mit $M_0 = 22.21\ 10^{-24}$g

$$A_{FO}^{FF^x} = 2M_o \left[c(F1O)\, c_{FO}^{FO} - c(F^x1O)\, c_{F^xO}^{FO} \right] = 4.27\ 10^{-21}$$

$$A_{F^xO}^{FF^x} = -2M_o\, c(F^x1O)\, c_{F^xO}^{F^xO} = -10.66\ 10^{-21}$$

($c_{FO}^{F^xO}$ ist identisch null)

$$A_{FO}^{F^xc} = 2M_o\, c(F^x1O)\, c_{F^xO}^{FO} = 23.77\ 10^{-21}$$

$$A_{F^xO}^{F^xc} = 2M_o\, c(F^x1O)\, c_{F^xO}^{F^xO} = 10.66\ 10^{-21}$$

und

$$A_{F'O}^{F'c} = 2M_o\, c(F'1O)\, c_{F'O}^{F'O} = 5.33\ 10^{-20}$$

Aus diesen Werten können wir die Huang-Rhys-Faktoren α^2 berechnen, die wir zur Auswertung der Funktion $\Gamma(\mu, \beta)$ benötigen. Nach /26/ gilt

$$(\alpha^{nn'})^2 = \sum_t (\alpha_t^{nn'})^2$$

mit

$$\alpha_t^{nn'} = \sqrt{\frac{t}{2\omega}}\, A_t^{nn'}$$

Die Werte für ω bei Emission und Absorption entnehmen wir /30/ (vgl. Anhang I); damit erhalten wir

$\alpha_{FO}^{FF^x}$	0.53	$\alpha_{FO}^{F^xc}$	2.95	$\alpha_{F'O}^{F'c}$	6.61
$\alpha_{F^xO}^{FF^x}$	1.32	$\alpha_{F^xO}^{F^xc}$	1.32	-	-
$(\alpha^{FF^x})^2$	2.02	$(\alpha^{F^xc})^2$	10.32	$(\alpha^{F'c})^2$	43.7

Tabelle 7: Huang-Rhys-Faktoren

Während $(\alpha^{F^xC})^2$ und $(\alpha^{FC})^2$ in der richtigen Größenordnung liegen, die sich durch die mittlere Anzahl

$$\bar{n}_M = |U^f - U^i| (\hbar\omega)^{-1}$$

der beim Obergang $|\Psi_i> \rightarrow |\Psi_F>$ beteiligten Phononen abschätzen läßt, ist $(\alpha^{FF^x})^2$ um einen Faktor 30-40 zu klein. Ein Teil dieser Diskrepanz läßt sich wohl mit der starken, konstruktionsbedingten Abhängigkeit der Huang-Rhys-Faktoren von der Form der beteiligten Wellenfunktionen erklären, da diese bei der Parametervariation nicht orthogonalisiert wurden /13/. Insbesondere der sehr kleine Wert von $\alpha_{FO}^{FF^x}$ ist auf diese Weise erklärbar. Wir können nämlich schreiben (vgl. (2.2.2o)

$$A_{FO}^{FF^x} = \sum_{\{ks\}} S_{r,ks}\, b_o\, a_{ks}\, \nabla_{ks} \left(\int [\vartheta^F - \vartheta^{F^x}]\, G(x, ks)\, dx = \right.$$

$$= 2M_o\, c_{FO}^{-1FO} \left(c(F|O) - c(F^x|O) \sum_{\{ks\}} \varphi'(F^x|O)\, \varphi'(F|O) \right)$$

und $\sum_{ks} \varphi'(F^x|O)\, \varphi'(F|O)$ ist sehr groß (0.9), so daß sich die einzelnen Terme fast aufheben. Rechnungen, die die Orthogonalität der Wellenfunktionen berücksichtigen, wurden von Renn durchgeführt /35/ und von Rojas /25/ verwendet. Allerdings wurde nur der feldfreie Fall behandelt. Wir rechnen daher im weiteren mit den Werten aus Tabelle 7.

5.2 Strahlungslose Obergangswahrscheinlichkeiten

Für die Berechnung der strahlungslosen Obergangswahrscheinlichkeiten ist nach (4.2.6) die Kenntnis der Linienbreite γ des strahlungslosen Obergangs notwendig. Fraser /8/ berechnete sie für den Grundzustand des F-Zentrums

$$\gamma_{m'} = (m'+1)\,\gamma_1 + m_2'\,\gamma_2 \qquad (5.2.1)$$

Die Werte der temperaturabhängigen Parameter γ_1 und γ_2 übernehmen wir aus /8/. Die Differenz der Quantenzahlen der Gitterzustände im End- bzw. Anfangszustand ist gegeben durch

$$\mu = m' - m$$

Wir können daher die Quantenzahl m' aus (5.2.1) durch

$$m' = \mu + m$$

ausdrücken. Wie in /25/ gezeigt wird, läßt sich dann die strahlungslose Übergangswahrscheinlichkeit $W^K(F,F^x)$ (vgl. (4.2.3)) folgendermaßen schreiben

$$W^K(F,F^x) = N(F,F^x)\, N^x(F,F^x) \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \hat{v}(\mu,\beta) \qquad (5.2.2)$$

mit

$$\hat{v}(\mu,\beta) := \exp\{-\alpha^2 x(1-x)^{-1}\} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{a^{m+\mu}\, b^m}{(m+\mu)!\, m!}\, F(\gamma_1,\gamma_2,\Delta U)$$

$$F(\gamma_1,\gamma_2,\Delta U) := \frac{1}{2}\left[(\mu+m+1)\gamma_1 + (\mu+m)\gamma_2\right]\left[(\mu\hbar\omega+\Delta U)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{4}\left((\mu+m+1)\gamma_1 + (\mu+m)\gamma_2\right)^2\right]^{-1}$$

wobei ΔU die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand bedeutet. (5.2.2) wurde mittels eines Fortran-Programmes maschinell mit Temperatur und elektrischer Feldstärke als Parameter ausgewertet. Dabei wurde berücksichtigt, daß sich die Energie des angeregten Zustandes in Abhängigkeit vom elektrischen Feld verschiebt /8/

$$U' \approx U + 0.001 \cdot E$$

(E ist in hV/cm anzugeben). Das elektronische Matrixelement (4.1.1) für diesen Übergang wurde im Anhang H berechnet. Wir erhalten

T E(kV/cm)	5	10	20	50
50	$3.4\ 10^{7}$	-	-	$1.9\ 10^{7}$
100	$6.8\ 10^{7}$	$5.9\ 10^{7}$	$4.5\ 10^{7}$	$4.3\ 10^{7}$
150	$1.5\ 10^{8}$	-	-	$1.1\ 10^{8}$
200	$3.3\ 10^{8}$	-	-	$2.5\ 10^{8}$
250	$6.6\ 10^{8}$	-	-	$5.3\ 10^{8}$
300	$1.9\ 10^{9}$	-	-	$9.8\ 10^{8}$

Tabelle 8: Obergangswahrscheinlichkeit $W^{K}(F,F^{*})$

Der strahlungslose Übergang $W^{K}(F^{*},F)$ kann wegen der großen Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand im betrachteten Temperaturbereich vernachlässigt werden /11/.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten (3.2.50) für den strahlungslosen Einfang der Leitungselektronen durch α - und F-Zentren gewinnen wir aus (4.1.1), (4.3.5), (4.2.11) und (4.2.13). Da die Linienbreite γ für diesen Übergang sehr viel kleiner ist als die Phononenenergie $\hbar\omega$ /8/, können wir die $\delta_{\gamma/2}$-Funktion durch die scharfe δ -Funktion ersetzen. Da man nach Huang /36/ die k-Abhängigkeit der Leitungsbandfunktion $\psi_B(r,k)$ für $k \cdot a \ll 1$ (a - Ausdehnung der Störstellenwellenfunktion) vernachlässigen kann, können wir $\psi_B(r,k)$ durch $\psi_B = (2V)^{-\frac{1}{2}}$ approximieren (vgl. Anhang H). $W_k(\eta,L)$ ist dann nur noch über die Energieverteilungsfunktion der Leitungsbandzustände (3.4.13) von k abhängig. Ersetzen wir die Summation über alle k-Zustände näherungsweise durch ein Integral, so erhalten wir /8,11/

$$\bar{n}\, W(\eta,L) = \sum_{k} W_k(\eta,L) f_k = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{k} \int_{\Omega_k} W_k(\eta,L) f_k\, k^2\, dk\, d\Omega_k =$$

$$= \frac{2V\bar{n}}{2\pi\hbar\hat{n}_0} N N^x \int_4 \int_{\Omega_4} \exp(-\beta\hbar^2 k^2/2m^x - \beta\frac{m^x}{2}V_0^2) \exp(-\beta\hbar k m^x V_0 \cos\vartheta_4) \times$$

$$\times \sum_\mu \tilde{U}(\mu,\beta)\, \delta(\mu\hbar\omega + U_\chi - \frac{m^x}{2}V_0^2 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^x} + U_\xi^\chi - U_\xi^4)\, k^2\, dk\, d\Omega_4$$

Hierbei bedeutet U_ξ^χ die Energie des elektrischen Feldes beim jeweiligen Elektronenzustand ($U_\xi^4 \equiv 0$). Wir führen die Winkelintegration aus und wandeln danach das Integral über den Elektronenimpuls in ein Integral über die Energie um. Mit Hilfe der δ -Funktion läßt sich dieses Integral auswerten, so daß wir schließlich erhalten

$$W(\chi,L) = \frac{1}{\hat{n}_0} \frac{(2m^x)^{\frac{3}{2}}}{\pi\hbar^4} N(\chi,L) N^x(\chi,L) \sum_{\mu\geq\mu_0} (U_\chi + \mu\hbar\omega + U_\xi^\chi - \frac{m^x}{2}V_0^2)^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \exp[-\beta(U_\chi + \mu\hbar\omega + U_\xi^\chi - \frac{m^x}{2}V_0^2)]\, (\beta\hbar k_\mu m^x V_0)^{-1} \times$$

$$\times [\exp(\beta\hbar k_\mu m^x V_0) - \exp(-\beta\hbar k_\mu m^x V_0)]\, \tilde{U}(\mu,\beta) \qquad (5.2.3)$$

Es ist

$$k_\mu := \hbar^{-1}(2m^x(U_\chi + \mu\hbar\omega + U_\xi^\chi - \frac{m^x}{2}V_0^2))^{\frac{1}{2}} \qquad (5.2.4)$$

und μ_0 ist die kleinste ganze Zahl, für die gilt

$$\mu_0\hbar\omega + U_\chi + U_\xi^\chi - \frac{m^x}{2}V_0^2 \geq 0 \qquad (5.2.5)$$

Die Auswertung von (5.2.3) erfolgte wieder numerisch. Wir erhalten

T \ E(kV/cm)	0.001	5	10	20	30
50	$1.3\ 10^{-11}$	$7.9\ 10^{-11}$	$9.3\ 10^{-11}$	$1.4\ 10^{-12}$	$2.1\ 10^{-16}$
100	$4.1\ 10^{-10}$	$6.5\ 10^{-10}$	$6.2\ 10^{-10}$	$2.7\ 10^{-11}$	$1.4\ 10^{-14}$
150	$1.5\ 10^{-9}$	$1.9\ 10^{-9}$	$1.6\ 10^{-9}$	$1.7\ 10^{-10}$	$1.0\ 10^{-11}$
200	$3.2\ 10^{-9}$	$3.5\ 10^{-9}$	$2.8\ 10^{-9}$	$6.2\ 10^{-10}$	$7.6\ 10^{-11}$
250	$5.0\ 10^{-9}$	$5.2\ 10^{-9}$	$4.2\ 10^{-9}$	$1.3\ 10^{-9}$	$2.6\ 10^{-10}$
300	$6.9\ 10^{-9}$	$6.9\ 10^{-9}$	$5.5\ 10^{-9}$	$2.3\ 10^{-9}$	$6.1\ 10^{-10}$

Tabelle 9: Strahlungsloser Einfang $W(F^{x},L)$

T \ E(kV/cm)	5	10	20	40
50	$9.0\ 10^{-10}$	$1.7\ 10^{-9}$	$2.4\ 10^{-12}$	$3.8\ 10^{-12}$
100	$2.1\ 10^{-9}$	$2.3\ 10^{-9}$	$2.8\ 10^{-9}$	$1.2\ 10^{-10}$
150	$3.9\ 10^{-9}$	$3.9\ 10^{-9}$	$3.9\ 10^{-9}$	$4.1\ 10^{-9}$
200	$6.5\ 10^{-9}$	$6.5\ 10^{-9}$	$6.5\ 10^{-9}$	$6.6\ 10^{-9}$
250	$9.9\ 10^{-9}$	$9.9\ 10^{-9}$	$9.9\ 10^{-9}$	$9.9\ 10^{-9}$
300	$1.3\ 10^{-8}$	$1.3\ 10^{-8}$	$1.3\ 10^{-8}$	$1.3\ 10^{-8}$

Tabelle 10: Strahlungsloser Einfang $W(F',L)$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten der thermischen Ionisation von F- und F'-Zentrum sind nach (3.2.50) gegeben durch

$$W(L,\chi) = \sum_{k} W(k,\chi)$$

Da aber $W(k,\chi)$ wegen der Beschränkung $k = 0$ von den Leitungsbandfunktionen unabhängig ist, können wir schreiben (E - Leitungsbandenergie der Elektronen)

$$W(L,\chi) = \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{\pi\hbar^4} N(L,\chi) N^*(L,\chi) \int_0^\infty E^{\frac{1}{2}} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} \sigma(\mu,\beta)\, \delta(E - U_\chi + U_\xi^\gamma + \mu\hbar\omega)\, dE \qquad (5.2.6a)$$

$$= \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{\pi\hbar^4} N(L,\chi) N^*(L,\chi) \sum_{\mu \geq \mu_0} (U_\chi - U_\xi^\gamma + \mu\hbar\omega)\, \sigma(-\mu,\beta) \qquad (5.2.6b)$$

wobei μ_0 wieder die kleinste ganze Zahl ist, so daß gilt

$$\mu_0\hbar\omega + U_\chi - U_\xi^\gamma \geq 0$$

Dabei wurde beim Übergang von (5.2.6a) zu (5.2.6b) μ in $-\mu$ umbenannt, um die Analogie zu (5.2.3) herzustellen.
Es ergeben sich folgende Werte

E(kV/cm) / T	5	10	20	30	40	50
50	$1.2\ 10^{3}$	$1.5\ 10^{5}$	$3.5\ 10^{6}$	$1.2\ 10^{7}$	$6.9\ 10^{8}$	$1.6\ 10^{9}$
100	$4.3\ 10^{7}$	$9.2\ 10^{8}$	$1.3\ 10^{10}$	$4.6\ 10^{10}$	$3.3\ 10^{11}$	$7.3\ 10^{11}$
150	$2.0\ 10^{9}$	$3.2\ 10^{10}$	$3.6\ 10^{11}$	$1.1\ 10^{12}$	$5.0\ 10^{12}$	$1.0\ 10^{13}$
200	$1.5\ 10^{10}$	$2.2\ 10^{11}$	$2.1\ 10^{12}$	$6.7\ 10^{12}$	$2.3\ 10^{13}$	$4.6\ 10^{13}$
250	$5.8\ 10^{10}$	$7.8\ 10^{11}$	$6.7\ 10^{12}$	$2.0\ 10^{13}$	$6.2\ 10^{13}$	$1.2\ 10^{14}$
300	$1.4\ 10^{11}$	$1.8\ 10^{12}$	$1.5\ 10^{13}$	$4.4\ 10^{13}$	$2.3\ 10^{14}$	

Tabelle 11: Strahlungslose Ionisation $W(L,F^*)$

T E(kV/cm)	5	50
50	$3.8\ 10^{-79}$	$3.8\ 10^{-79}$
100	$2.1\ 10^{-30}$	$2.1\ 10^{-30}$
150	$1.9\ 10^{-14}$	$1.9\ 10^{-14}$
200	$1.0\ 10^{-6}$	$1.0\ 10^{-6}$
250	$1.3\ 10^{-1}$	$1.3\ 10^{-1}$
300	$2.2\ 10^{2}$	$2.2\ 10^{2}$

Tabelle 12: Thermische Ionisation W(L,F')

5.3 Strahlende Übergangswahrscheinlichkeiten

Die strahlenden Übergangswahrscheinlichkeiten $W^s_{n\nu\,,\,n'\nu'}$ sind durch (4.1.25) bzw. (4.2.3) gegeben. Die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit $W^s_{nn'}$ wurde von Heinzel /6,6a/ und Schöll /11/ ausführlich behandelt. Aus /11/ übernehmen wir

$$W^s_{nn'} = \sum_{\substack{\nu_1 \cdots \nu_M \\ \nu'_1 \cdots \nu'_M}} \sum_{\varkappa=1} \omega^o_{nn'}(\varkappa)\,\left[(\nu'_\varkappa+1)\,\delta_{\nu_\varkappa \nu'_{\varkappa+1}} + \nu'_\varkappa\,\delta_{\nu_\varkappa \nu'_{\varkappa-1}}\right] \cdot$$

$$\cdot \prod_{\substack{\lambda=1 \\ \neq\varkappa}}^{M} \delta_{\nu_\lambda \nu'_\lambda} \prod_{\lambda=1}^{M} P_{\nu'_\lambda} \qquad (5.3.1)$$

mit

$$\omega^o_{nn'}(\varkappa) = \frac{(2\pi)^2}{3V}\,\omega_\varkappa\, R R^* \Pi'(\Omega,\beta) =: \frac{(2\pi)^2}{3V}\,\omega_\varkappa\, W^s(\Omega,\beta)$$

Der erste Term der eckigen Klammer in (5.3.1) beschreibt die induzierte und spontane Emission, der zweite die Absorption. Setzen wir die statistische Unabhängigkeit der Photonen voraus, mitteln (5.3.1) über alle Photonen und führen die mittlere Photonenbesetzungszahl $\bar{\nu}_\varkappa$ der Mode $\varkappa$ ein

$$\bar{\nu}_\varkappa = \sum_{\nu_\varkappa=0}^{\infty} \nu_\varkappa \, P_{\nu_\varkappa}$$

so erhalten wir aus (5.2.1) /11,25/

für die Absorption

$$W^S_{nn'} = \sum_{\varkappa=1}^{M} \omega^0_{nn'}(\varkappa)\, \bar{\nu}_\varkappa \tag{5.3.2}$$

für die Emission

$$W^S_{nn'} = \sum_{\varkappa=1}^{M} \omega^0_{nn'}(\varkappa)\,(\bar{\nu}_\varkappa + 1) \tag{5.3.3}$$

Führen wir die Photonenstromdichte

$$J(\varkappa) = n^x c \,\frac{\bar{\nu}_\varkappa}{V} = J_0\, \delta_{\Gamma/2}\,(\vec{k}-\vec{k}_0)$$

mit der Impulsverteilung $\delta_{\Gamma/2}$ des eingestrahlten Lichts, dem Brechungsindex des Mediums n^x, sowie der Lichtgeschwindigkeit c ein und gehen zu einem Integral über kontinuierliche Impulse k über, erhalten wir für (5.3.2) /25/

$$W^S(F,F^x) = \frac{1}{\pi} J_0 \frac{e^2}{\hbar c}\frac{(2\pi)^2}{3n^x}\left(1+\frac{n^{x2}-1}{3}\right)^2 R R^x \sum_{\mu} \sigma^0(\mu,\beta)\,(\mu\hbar\omega+\Delta U+U^{F^x}_{\xi})\times$$

$$\times \frac{\Gamma/2}{(\mu\hbar\omega+\Delta U+U^{F^x}_{\xi}-\hbar\Omega_0)^2+(\frac{\Gamma}{2})^2} =: J_0 \cdot c_F \tag{5.3.4}$$

mit dem Absorptionskoeffizienten des F-Zentrums c_F. Vernachlässigen wir in (5.3.3) Lasereffekte, wird die strahlende Übergangswahrscheinlichkeit $W^S(F,F^x)$ durch die spontane Emission bestimmt.[1] Nähern wir die Summe in (5.3.3) durch ein Integral über kontinuierliche Frequenzen an

$$W^S(F,F^x) = \int_0^{\infty} D(\Omega)\, W^0_{FF^x}(\Omega)\, d\Omega$$

---

1) Die Einstrahlung soll $J_0 = 10^{10} - 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}\ s^{-1}}$ betragen. Bei Photonenstromdichten von $10^{23}\ \mathrm{cm^{-2}\ s^{-1}}$ wurde induzierte Emission beobachtet /37/.

mit

$$D(\Omega) = \frac{V}{\pi^2 c^3}\,\Omega^2$$

und ersetzen die $\delta_{\Gamma/2}$ -Funktion durch die scharfe δ -Funktion, erhalten wir /25/

$$W^S(F,F^x) = \frac{4}{3c^3\hbar}\,RR^x \sum_{\mu\geq\mu_0} \left(\frac{\Delta U + U_E^F + \mu\hbar\omega}{\hbar}\right)^3 \sigma^0(-\mu,\beta) \qquad (5.3.5)$$

(5.3.5) haben wir numerisch ausgewertet unter Berücksichtigung der feldabhängigen Änderung von ΔU. Das Matrixelement

$$\langle \Psi_F | ex | \Psi_{F^x} \rangle = e\,\beta_0 (1+\beta_0^2)^{-\frac{1}{2}} \frac{96}{3\sqrt{7}}\,\delta_0^{\frac{5}{2}} l_0^{\frac{3}{2}} (l_0+\delta_0)^{-5} \left\{1 + \frac{l_0}{l_0+\delta_0}\right\} = R(E)$$

ist über β_0 feldabhängig.
Die numerische Auswertung ergab

T E(kV/cm)	0	50	100
50	$4.2\ 10^7$	$6.3\ 10^7$	$9.2\ 10^7$
100	$4.4\ 10^7$	$6.7\ 10^7$	$9.7\ 10^7$
150	$4.6\ 10^7$	$7.0\ 10^7$	$1.0\ 10^8$
200	$4.7\ 10^7$	$7.2\ 10^7$	$1.0\ 10^8$
250	$4.8\ 10^7$	$7.3\ 10^7$	$1.1\ 10^8$
300	$4.9\ 10^7$	$7.4\ 10^7$	$1.1\ 10^8$

Tabelle 13: Spontane Emission $W^S(F,F^x)$

Den Absorptionsquerschnitt c_F des F-Zentrums übernehmen wir von Rojas /25/. Seine Feldabhängigkeit ist nach (5.3.4) durch

$$\frac{c_F(E)}{c_F(E')} = \frac{R(E)\,R^x(E)}{R(E')\,R^x(E')} \cdot \frac{\Delta U(E')}{\Delta U(E)} \approx 0.95 \quad ; \quad E' = E + 1\,kV/cm \qquad (5.3.6)$$

gegeben. Rojas erhält bei einer Spektralbreite des eingestrahlten Lichtes von $\Gamma = 0.028$ eV im feldfreien Fall

T	50	100	150	200	250	300	
c_F	2.36	2.17	1.96	1.79	1.65	1.54	$10^{-16}cm^{-2}s^{-1}$

Die Größenordnung dieser Werte entspricht derjenigen, die Bosi /38/ für den Absorptionsquerschnitt im Maximum der Absorptionsbande des F-Zentrums gemessen hat.

5.4 Strom-Spannungskennlinie

Für die Aufstellung der Strom-Spannungskennlinie benötigen wir die Leitungselektronenkonzentration $\bar{n}_4$ im stationären Nichtgleichgewicht.

Die Elektronenkonzentrationen in den Störstellen sowie im Leitungsband werden durch das Differentialgleichungssystem (3.2.53) bestimmt. Berücksichtigen wir (3.2.13), so erhalten wir

$$W(\chi, c) = \bar{n}_4 W(\chi, 4)$$

mit

$$W(\chi, 4) = \sum_k W^k(\chi, k) f(k) \cdot \frac{1}{\bar{n}_4}$$

Das Gleichungssystem (3.2.53) nimmt dann folgende Gestalt an

$$\dot{\bar{n}}_F = W(F, F^x)\bar{n}_{F^x} - W(F', F)\bar{n}_F - W(F', 4)\bar{n}_4\bar{n}_F + W(4, F')\bar{n}_{F'}$$

$$\dot{\bar{n}}_{F^x} = +W(F', F)\bar{n}_F - W(F, F^x)\bar{n}_{F^x} - W(4, F^x)\bar{n}_{F^x} + W(F', 4)\bar{n}_4(\bar{n}_{F'} + \bar{n}_4)$$

$$\dot{\bar{n}}_{F'} = W(F', 4)\bar{n}_F\bar{n}_4 - W(4, F')\bar{n}_{F'}$$

$$\dot{\bar{n}}_4 = -W(F', 4)\bar{n}_F\bar{n}_4 + W(4, F')\bar{n}_{F'} + W(4, F^x)\bar{n}_{F^x} - W(F', 4)\bar{n}_4(\bar{n}_{F'} + \bar{n}_4) \quad (5.4.1)$$

Den stationären Zustand des Systems gewinnen wir aus der Bedingung

$$\dot{\bar{n}}_F = \dot{\bar{n}}_{F^x} = \dot{\bar{n}}_{F'} = \dot{\bar{n}}_4 = 0 \tag{5.4.2}$$

unter Berücksichtigung der Nebenbedingung

$$\bar{n}_S = \bar{n}_F + \bar{n}_{F^x} + \bar{n}_4 + 2\bar{n}_{F'} \tag{5.4.3}$$

$\bar{n}_S$ ist die Gesamtzahl aller Störelektronen im Kristall.

Die Stabilität der stationären Lösung des Systems (5.4.1) wurde in /17/ untersucht[1]. In /40/ wurde die Untersuchung auf eine ganze Reihe ähnlicher Gleichungssysteme ausgedehnt (vgl. hierzu auch /15a/). (5.4.1) wurde in /17/ mit Hilfe des Hurwitz-Kriteriums /41/ untersucht. Es ergab sich, daß die Lösung asymptotisch stabil ist für alle (positiven) Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten $W(\eta, \eta')$; dies bedeutet die Stabilität der Lösung für den gesamten betrachteten Temperatur- und Feldbereich.

Eliminieren wir mit Hilfe der Neutralitätsbedingung (5.4.3) die Konzentrationen $\bar{n}_F$, $\bar{n}_{F^x}$ und $\bar{n}_{F'}$ aus dem Gleichungssystem (5.4.1), so erhalten wir eine Gleichung dritten Grades in $\bar{n}_L$ /17/

$$W(F,F^x)\,W(F^x,L)\,W(F',L)\,W^{-1}(L,F')\,\bar{n}_4^3 + \Big\{\big[W(F^x,F)+W(F,F^x)\big]\,W(F^x,L)+$$

$$+\,W(F,F^x)\,W(F^x,L)\,W(F',L)\,W^{-1}(L,F')\,\bar{n}_S\Big\}\,\bar{n}_4^2 + W(L,F^x)\,W(F^x,F)\,\bar{n}_4 -$$

$$-\,W(F^x,F)\,W(L,F^x)\,\bar{n}_S = 0 \tag{5.4.4}$$

Die stationäre Elektronenkonzentration $\bar{n}_L$ ist selbst unter starker Lichteinstrahlung klein gegen die Elektronenkonzentration in den Störstellen und somit auch klein gegen $\bar{n}_S$. Daher ist in (5.4.4) der in $\bar{n}_L$ quadratische Term dominierend und wir erhalten, da $W(F',L)W^{-1}(L,F')\,\bar{n}_S \gg 1$ ist, als Näherungslösung für die

---

1) Die Methode ist z. B. in /42/, /43/ oder /44/ dargestellt.

stationäre Leitungselektronenkonzentration

$$\bar{n}_4 = \left(\frac{W(F^*,F)\, W(4,F^*)\, W(4,F')}{W(F,F^*)\, W(F^*,4)\, W(F',4)} \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (5.4.5)$$

Die stationäre Konzentration $\bar{n}_L$ ist somit unabhängig von der Konzentration der Störzentren. Für $\bar{n}_L(T,E)$ erhalten wir aus (5.4.5) bei stationärer Einstrahlung in die F-Bande mit einer Photonenstromdichte $J_0 = 10^{12} cm^{-2} s^{-1}$

T / E(kV/cm)	5	10	20	30
50	$3.8\ 10^{-34}$	$1.7\ 10^{-33}$	$1.9\ 10^{-30}$	$3.4\ 10^{-28}$
100	$1.7\ 10^{-8}$	$6.8\ 10^{-8}$	$3.1\ 10^{-7}$	$3.7\ 10^{-4}$
150	$2.9\ 10^{0}$	$1.7\ 10^{1}$	$2.4\ 10^{2}$	$2.8\ 10^{3}$
200	$6.8\ 10^{4}$	$1.0\ 10^{5}$	$9.4\ 10^{5}$	$6.1\ 10^{6}$
250	$5.4\ 10^{6}$	$2.8\ 10^{7}$	$1.9\ 10^{8}$	$1.2\ 10^{9}$
300	$1.9\ 10^{8}$	$8.7\ 10^{8}$	$6.9\ 10^{9}$	$3.3\ 10^{10}$

Tabelle 14: Stationäre Konzentration der Leitungselektronen $\bar{n}_L$

Mit den Werten aus Tabelle 14 können wir nun nach (3.4.1) mit (3.4.14) und (3.4.15) die Abhängigkeit des Photostroms vom äußeren, stationären elektrischen Feld bestimmen

$$j = \overline{env} = \bar{n}_4 e |v_D| = e \bar{n}_4 \mu |E| \qquad (5.4.6)$$

Die Werte für μ entnehmen wir den Abbildungen 1 und 2 auf S. 65

T	50	100	150	200	250	300
μ $cm^2 V^{-1} s^{-1}$	280	150	45	25	15	10

Damit erhalten wir

T E(kV/cm)	5	10	20	30
50	$5.3\ 10^{-28}$	$4.7\ 10^{-27}$	$1.1\ 10^{-23}$	$2.8\ 10^{21}$
100	$1.3\ 10^{-2}$	$1.0\ 10^{-1}$	$9.0\ 10^{-1}$	$1.6\ 10^{3}$
150	$6.5\ 10^{5}$	$7.6\ 10^{6}$	$2.4\ 10^{8}$	$3.7\ 10^{9}$
200	$8.0\ 10^{9}$	$2.5\ 10^{10}$	$4.7\ 10^{11}$	$4.5\ 10^{12}$
250	$4.0\ 10^{11}$	$4.2\ 10^{12}$	$5.7\ 10^{13}$	$5.4\ 10^{14}$
300	$9.5\ 10^{12}$	$8.7\ 10^{13}$	$1.3\ 10^{15}$	$9.9\ 10^{15}$

Tabelle 15: Photostrom j(E) $4.8\ 10^{-10}\ g^{\frac{1}{2}}\ cm^{-\frac{3}{2}}s^{-2}$

5.5 Diskussion der Ergebnisse

Wie Tabelle 11 zeigt, hängt die strahlungslose Ionisation des F^x-Zentrums in starkem Maße vom äußeren Feld ab, und zwar nach (5.2.6) auf mehrfache Weise: Einmal wird durch das elektrische Feld die Energie des angeregten Zustandes erhöht, der Energiegap zum Leitungsband also verkleinert, so daß sich die thermische Ionisationswahrscheinlichkeit erhöht. Zudem wächst auch das elektronische Matrixelement, das in den Operatoren N und N^x enthalten ist, mit dem Feld: der feldabhängige Anteil des Operators $\hat{k}(\varkappa, R, \mathcal{E}_a)$ (vgl. 4.1 10) steigt mit wachsendem Feld an. Den geringsten Beitrag liefert schließlich die Feldabhängigkeit des Mischungsparameters β_0. Die Übergangswahrscheinlichkeit $W(L,F^x)$ umfaßt also thermische Ionisation wie feldabhängige Ionisation (Tunneleffekt) des F^x-Zentrums.

Die strahlungslose Ionisation des F'-Zentrums ist unabhängig vom äußeren Feld. Da der Grundzustand des F'-Zentrums s-symmetrisch ist, bleibt seine Energie vom äußeren Feld unbeeinflußt. Das Matrixelement der Operatoren NN^x ist wegen

der Näherung $\psi_B \approx \psi_B(k=0)$ konstruktionsbedingt unabhängig vom äußeren Feld (vgl. (H.13), (H.14)). Eine Feldabhängigkeit der strahlungslosen Ionisation des F'-Zentrums ist daher nur zu erwarten, wenn man diese Näherung aufgibt.

Bei der strahlungslosen Rekombination des α-Zentrums wird der Anstieg des elektronischen Matrixelements durch die Erhöhung der Energie der Leitungsbandelektronen kompensiert. Nach anfänglich schwachem Anstieg der Übergangswahrscheinlichkeit erfolgt mit zunehmender Feldstärke ein starker Abfall der Rekombinationswahrscheinlichkeit (vgl. Tabelle 9).

Die Feldabhängigkeit der F-Zentren-Rekombination ist sehr viel schwächer. Der Energiegap des F'-Zentrums ist so groß, daß die Erhöhung der Leitungselektronenenergie nur bei tiefen Temperaturen oder verhältnismäßig hohen Feldstärken ins Gewicht fällt.

Um unsere Ergebnisse mit dem Experiment vergleichen zu können, berechnen wir die Lebensdauer τ des F^x-Zustandes. Die Lebensdauer wird von der strahlungslosen und strahlenden Rückkehr in den Grundzustand sowie von der strahlungslosen Ionisation bestimmt

$$\tau^{-1} = W^S(F,F^x) + W^K(F,F^x) + W^K(L,F^x) \qquad (5.5.1)$$

Aus (5.5.1) erhalten wir die Quantenausbeute γ_r

$$\gamma_r = W^S(F,F^x)\cdot\tau = \frac{W^S(F,F^x)}{W^S(F,F^x) + W^K(F,F^x) + W^K(L,F^x)} \qquad (5.5.2)$$

Bei tiefen Temperaturen und vergleichsweise geringen Feldstärken kann die strahlungslose Ionisation des F^x-Zentrums vernachlässigt werden. Da die Übergangswahrscheinlichkeiten für strahlende und strahlungslose Rückkehr in den F-Grundzustand bei tiefen Temperaturen von der gleichen Größenordnung sind, wird $\gamma_r \approx 0.2$ /47/ (vgl. hierzu auch die Rechnungen von Rojas /25/ und Tröster /15a/). Bei hohen Temperaturen nehmen $W^K(F,F)$ und $W^K(L,F^x)$ sehr viel schneller zu als $W^S(F,F^x)$: die Quantenausbeute sinkt rapide ab.

Bei steigendem elektrischen Feld wird rasch die strahlungslose Ionisation des F^x-Zentrums dominierend. Wie bei hohen Temperaturen sinkt die Quantenausbeute ab.

In Abbildung 3 geben wir die Abhängigkeit von γ_r von der Temperatur bei verschiedenen Feldstärken an. Die Kurve für E = 0 ist eine Extrapolation unserer Werte auf diese Feldstärke. Zum Vergleich geben wir die Kurve an, die von Honda und Tomura /47/ gemessen wurde.

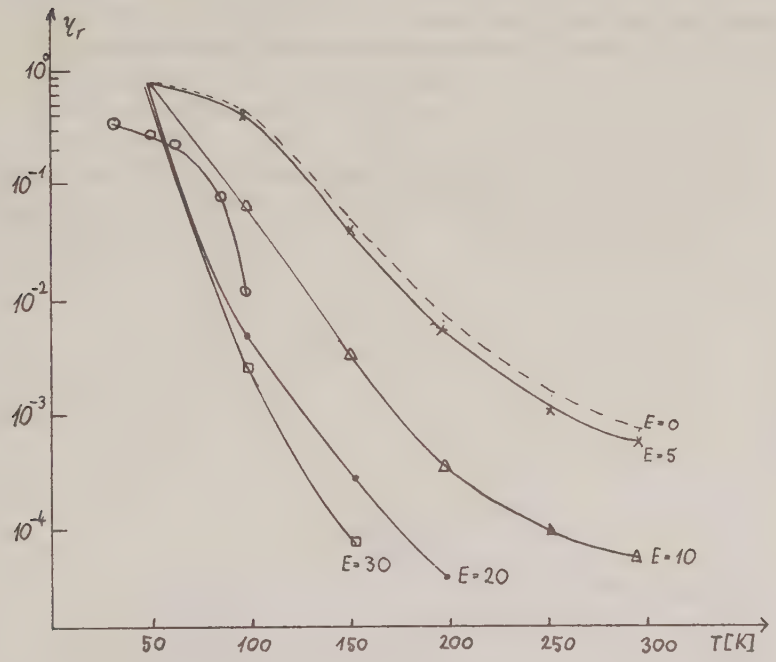

Abbildung 3: Quantenausbeute γ_r

Die Feldstärke E ist in kV/cm angegeben. Die Symbole o geben die experimentelle Kurve nach /47/ an.

Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, fallen unsere Werte für die Quantenausbeute bei niedrigen Feldstärken mit steigender Temperatur schwächer ab als die experimentellen Werte von Honda und Tomura /47/. Ob diese Diskrepanz durch eine höhere Näherung bei der Normalkoordinatenentwicklung verringert werden kann, wie Rojas /25/ vermutet, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Weiter Gründe für die

Diskrepanz können die Verwendung des Franck-Condon-Prinzips /25,11/ für die Berechnung der strahlenden Übergänge sein, das bei höheren Temperaturen nur noch näherungsweise gilt, sowie die Verwendung temperaturunabhängiger Huang-Rhys-Faktoren, da Mulazzi und Terzi /51/ experimentell nachgewiesen haben, daß der Huang-Rhys-Faktor mit der Temperatur anwächst.

Zum Abschluß geben wir noch in Abbildung 4 die Strom-Spannungskennlinie für den 'unendlich' ausgedehnten, homogenen NaCl-Kristall mit Farbzentren an.

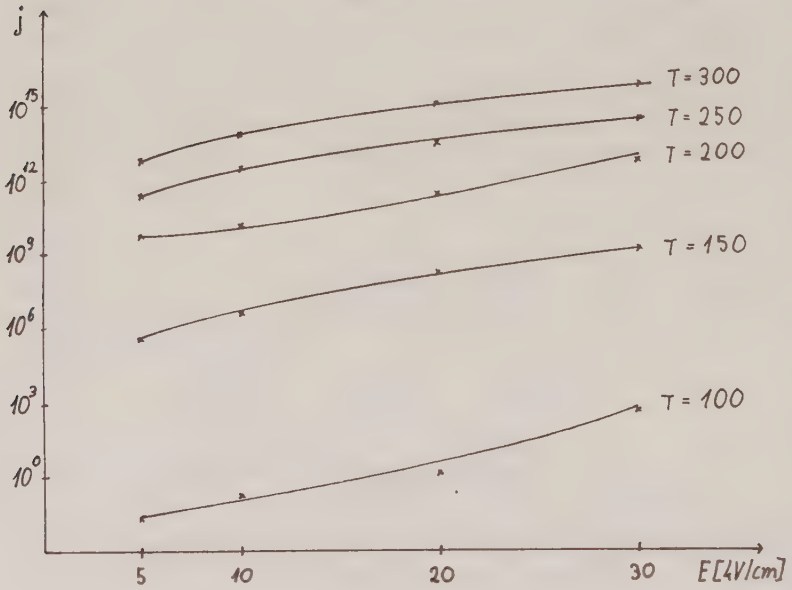

Abbildung 4: Photostrom j(T,E)
Eine Einheit ist $4.8\ 10^{-10} g^{\frac{1}{2}} cm^{-\frac{3}{2}} s^{-2}$

Leider liegen uns keine vergleichbaren experimentellen Daten im hier betrachteten Temperaturbereich vor. Crawford und Slifkin /49/ geben eine Kennlinie nach Mikkor et al. /50/ für KBr bei 4.2 K für $E=1\text{-}10^{4}$V/cm an. Der Photostrom steigt in diesem Feldbereich um etwa das 1000fache an.

Schlußbemerkung

In dieser Arbeit wurde versucht, ausgehend von der mikroskopischen Theorie eines Alkalihalogenids makroskopische, experimentell meßbare Observable zu berechnen. Wie hier und in den Arbeiten von Tröster /15a/ und Rojas /25/ gezeigt, ist dies mit dem in dieser Arbeit dargelegten Konzept von Stumpf /1 - 5, 52/ möglich. Die eingeführten Näherungen, insbesondere die Verwendung einer phänomenologischen Leitungsbandwellenfunktion sowie die Annahme einer einheitlichen Frequenz aller an die Störelektronen angekoppelten Gitterschwingungen, sind keineswegs strukturell bedingt, sondern wurden lediglich aus rechentechnischen Gründen benützt, um den Umfang der Arbeit in Grenzen zu halten.

ANHANG

A. Harmonische Phononen und 'dressed phonons'

Vernachlässigt man die Wechselwirkung der einzelnen Störstellen untereinander, ist die Gittereigenwertgleichung nach (1.20) gegeben durch

$$\hat{D}_n^f |\Psi_m^n\rangle := \left(\sum_{\{l\mu\}} -\frac{\hbar^2}{2M_{l\mu}} \Delta_{R_{l\mu}} + U_n^f(R)\right) |\Psi_m^n\rangle^f = E_m^n |\Psi_m^n\rangle^f \qquad (A.1)$$

Entwickelt man das Potential $U_n^f(R)$ in (A.1) nach den dynamischen Auslenkungen $X_{l\mu}^n$, erhält man

$$U_n^f(R) = (U_n^f)_n + \frac{1}{2} \sum_{\{l\mu\}\{ks\}} \frac{\partial}{\partial X_{l\mu}^n} \frac{\partial}{\partial X_{ks}^n} U_n^f(R)\Big|_{R=R^n} \cdot X_{l\mu}^n X_{ks}^n + K^a(R)$$

$$= (U_n^f)_n + K^h(R) + K^a(R) \qquad (A.2)$$

Hierbei ist $(U_n^f)_n$ die statische Elektronenenergie, $K^h(R)$ der harmonische Anteil, $K^a(R)$ der anharmonische Anteil.
Für die harmonischen Gitterschwingungen gilt daher die Eigenwertgleichung

$$\left(\sum_{\{l\mu\}} -\frac{\hbar^2}{2M_{l\mu}} \Delta_{R_{l\mu}} + K^h(R)\right) |\Phi_m^n\rangle = \bar{E}_m^n |\Phi_m^n\rangle \qquad (A.3)$$

mit

$$\bar{E}_m^n = E_m^n - (U_n^f)_n \qquad (A.4)$$

E_m^n ist die harmonische Gitterenergie.
Nach Transformation auf Normalkoordinaten lautet (A.3)

$$\sum_t \frac{1}{2}\left(\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_t^{n2}} + \frac{1}{2}\omega_t^{n2} Q_t^{n2}\right) |\Phi_m^n\rangle = \bar{E}_m^n |\Phi_m^n\rangle \qquad (A.5)$$

Die harmonische Phononfunktion $|\Phi_m^n\rangle$ läßt sich somit als Produkt von Ein-Phononfunktionen darstellen, $\bar{E}_m^n$ als Summe der Ein-Phononenergien.

$$|\Phi_m^n\rangle = \prod_t |\Phi_{m_t}^n\rangle$$

$$\bar{\varepsilon}_m^n = \sum_t \bar{\varepsilon}_{m_t}^n \qquad \text{(A.6)}$$

Mit Hilfe der harmonischen Lösung (A.5) erhalten wir mit Hilfe der Greenfunktionstechnik für die 'dressed phonons' $|\varphi_m^n\rangle$, die die anharmonischen Anteile aus (A.2) enthalten

$$|\varphi_m^n\rangle = |\Phi_m^n\rangle + [E_m^n - \hat{D}_n^f \pm i\varepsilon]^{-1} K^a |\Phi_m^n\rangle \qquad \text{(A.7)}$$

Die Greenfunktion in (A.7) kann durch ihre Diagonalelemente in harmonischer Näherung approximiert werden /10/

$$G^{\pm}(E_m^n, \varepsilon) = (E_m^n - \hat{D}_n^f \pm i\varepsilon)^{-1}$$

$$\cong \sum_{l'} |\Phi_{l'}^{n'}\rangle [E_m^n - \bar{\varepsilon}_{l'}^{n'} - \Delta_{l'}^{n'}(E_m^n) \pm \tfrac{i}{2} \gamma_{m'}^{n'}(E_m^n)]^{-1} \langle \Phi_{l'}^{n'}| \qquad \text{(A.8)}$$

Dabei ist

$\Delta_{l'}^{n'}(E_m^n)$ - Energieniveauverschiebung

$\gamma_{m'}^{n'}(E_m^n)$ - Halbwertsbreite

B. Eliminierung der Elektronendipole aus $U_n[\mathcal{Y}, \mathcal{C}_\alpha]$

Nach /5,7/ gilt im Mikroblockmodell

$$\langle \chi_n | \hat{h}(\nu, R) | \chi_n \rangle_{m,\mathcal{M}} = H(s) + U_0 + \hat{U}(\mathcal{M}, m) + \sum_{\{l\mu\}} \hat{V}^{ex}(s, R_{l\mu})$$

$$+ \sum_{\{l\mu\}} \int \hat{S}(\gamma) \left[a_{l\mu} + a_{l\mu}\, \mathcal{M}_{l\mu} \cdot \nabla_{l\mu} \right] C(\gamma, l\mu)\, d\gamma - H^0_{00} \qquad \text{(B.1)}$$

mit der kinetischen Energie der M' Störelektronen am Störzentrum,

$$H(s) := M' \int \mathcal{Y}^*_n(\nu_1 \cdots \nu_{M'}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\nu_1} \right) \mathcal{Y}_n(\nu_1 \cdots \nu_{M'})\, d\nu_1 \cdots d\nu_{M'}$$

$$+ \frac{e^2}{2} M'(M'-1) \int \mathcal{Y}^*_n(\nu_1 \cdots \nu_{M'}) C(\nu_1, \nu_2)\, \mathcal{Y}_n(\nu_1 \cdots \nu_{M'})\, d\nu_1 \cdots d\nu_{M'} \qquad \text{(B.2)}$$

der Energie des idealen Gitters

$$U^0 := \sum_{l\mu} H^0_{l\mu} + \frac{1}{2} \sum_{l\mu, ks}{}' \left(a_{l\mu}\, a_{ks}\, C(l\mu, ks) + b\, C(l\mu, ks)^2 \right)$$

$H^0_{l\mu}$ = Ionenenergie im idealen Gitter

und

$$\hat{V}^{ex}(s, R_{l\mu}) := V^{ex}(s, R_{l\mu}) - b\, C(R_{00}, R_{l\mu})^2$$

sowie der Austauschenergie der Störelektronen mit den Schalenelektronen $V^{ex}(s, R_{l\mu})$

Schließlich ist:

$$\hat{U}(\mathcal{M}, m) := \frac{1}{2} \sum_{l\mu} \left(\varepsilon_{l\mu}\, m^2_{l\mu} + \frac{1}{\tau_r}\, \mathcal{M}^2_{l\mu} \right) + \sum_{\{l\mu\}} \int \hat{S}(\gamma) (m_{l\mu} \cdot \nabla_{l\mu})\, C(\gamma, l\mu)\, d\gamma$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{l\mu, ks}{}' \Big\{ \left[(m_{l\mu} \nabla_{l\mu})(m_{ks} \nabla_{ks}) + 2 a_{ks} (m_{l\mu} \nabla_{l\mu})(\mathcal{M}_{ks} \nabla_{ks}) + a_{l\mu}\, a_{ks} (\mathcal{M}_{l\mu} \nabla_{l\mu})(\mathcal{M}_{ks} \nabla_{ks}) \right] C(l\mu, ks)$$

$$+ (\mathcal{M}_{l\mu} \nabla_{l\mu})(\mathcal{M}_{ks} \nabla_{ks})\, b\, C(R^0_{l\mu}, R^0_{ks})^2 \Big\} \qquad \text{(B.3)}$$

Im weiteren verwenden wir für die Polarisierbarkeit $\varepsilon_{l\mu}$ des $l\mu$-ten Ions eine mittlere Polarisierbarkeit $\varepsilon \approx \varepsilon_{l\mu}$, da zur quantenmechanischen Berechnung von $\varepsilon_{l\mu}$ die Kenntnis der Wellenfunktionen der Hüllenelektronen des Realkristalls benötigt würde, auf die hier verzichtet werden soll.
Anwenden der Minimalbedingung (2.1.13) auf (B.3) unter Einschluß des feldabhängigen Terms $-\sum_{\{l\mu\}} m_{l\mu} \nabla\varphi(R^0_{l\mu})$ aus (2.1.12) ergibt

$$\sum_{ks} g^{-1}_{r\varkappa,ks}\, m_{ks} = -\gamma \nabla_{r\varkappa} f_{r\varkappa}(1) \qquad \text{(B.4)}$$

mit den in (2.1.17) und (2.1.18) definierten Größen $g^{-1}_{r\varkappa,ks}$ und $f_{r\varkappa}(1)$. Aus (B.4) ergibt sich (2.1.20)

$$m_{l\mu} = -\chi^e \nabla_{l\mu} f_{l\mu}(1)$$

Statt diese Gleichung direkt in (B.3) einzusetzen, ist es günstiger, zunächst mit Hilfe von (B.4) die in $m_{l\mu}$ quadratischen Terme in (B.3) zu eliminieren. Dazu multiplizieren wir (B.4) von links mit $(\varepsilon/2)\, m_{r\varkappa}$ und summieren über $r\varkappa$. Dies ergibt

$$\frac{1}{2}\sum_{r\varkappa,ks}\left[\varepsilon m^2_{r\varkappa}\delta_{r\varkappa,ks} + (m_{r\varkappa}\nabla_{r\varkappa})(m_{ks}\nabla_{ks})C(R^0_{r\varkappa},R^0_{ks})(1-\delta_{r\varkappa,ks})\right] =$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{r\varkappa} m_{r\varkappa}\nabla_{r\varkappa} f_{r\varkappa}(1) \qquad \text{(B.5)}$$

Setzt man (B.5) in (B.3) ein, ergibt sich:

$$\hat{U}(m) = \frac{1}{2}\sum_{r\varkappa} (m_{r\varkappa}\nabla_{r\varkappa}) f_{r\varkappa}(1) \qquad \text{(B.6)}$$

$\hat{U}$ (m) enthält sämtliche von $m_{l\mu}$ abhängigen Terme von $\hat{U}$ ($\mathcal{M}$,m).
Setzt man (2.1.20) und (2.1.18) in (B.6) ein, so sieht man sofort, daß $\nabla\varphi(R^0_{l\mu})$ lediglich linear mit $\mathcal{M}_{l\mu}$ verknüpft ist, und es ergibt sich schließlich

$$U^f_n[\mathcal{M},T] = H(s) + U^0 + \sum_{\{l\mu\}}\left[\int \hat{S}(\gamma) a_{l\mu} C(\gamma,l\mu)\,d\gamma + V^{ex}(s,R_{l\mu})\right] +$$

$$+(1+L_e)^{-1}\left[\sum_{\{ks\}}\int \hat{S}(\gamma) a_{ks}(\mathcal{M}_{ks}\nabla_{ks})C(\gamma,ks)\,d\gamma + a_{ks}(\mathcal{M}_{ks}\nabla_{ks})\varphi(R^0_{ks})\right] -$$

$$-\frac{1}{2}\alpha_e(1+\alpha_e)^{-1}\int\hat{S}(\xi)F(\xi,\eta)\hat{S}(\eta)\,d\xi\,d\eta+\frac{1}{2}(\tau_r^{-1}-\tau_e^{-1})\sum_{l\mu}\mathcal{M}_{l\mu}^2$$

$$+\frac{1}{2}(1+\alpha_e)^{-1}\sum_{l\mu,k\sigma}{}'\,a_{l\mu}a_{k\sigma}(\mathcal{M}_{l\mu}\nabla_{l\mu})(\mathcal{M}_{k\sigma}\nabla_{k\sigma})C(l\mu,k\sigma)$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{l\mu,k\sigma}{}'(\mathcal{M}_{l\mu}\nabla_{l\mu})(\mathcal{M}_{k\sigma}\nabla_{k\sigma})bC(l\mu,k\sigma)^{\eta} \qquad \text{(B.7)}$$

mit

$$F(\xi,\eta):=\alpha^3(4\pi)^{-1}\sum_{\{l\mu\}}\nabla_{l\mu}C(\xi,l\mu)\cdot\nabla_{l\mu}C(\eta,l\mu) \qquad \text{(B.8)}$$

C. Gruppentheoretische Betrachtungen (vgl.z.B./19/)

Wir betrachten Kristalle (z.B. NaCl) mit der Symmetriegruppe O_h . Diese besitzt die 10 irreduziblen Darstellungen $\Gamma_1 \cdots \Gamma_5$, $\Gamma_1^{-1} \cdots \Gamma_5^{-1}$.
Die Dimensionen der Darstellungen sind

$$D(\Gamma_1) = 1 \;;\; D(\Gamma_2) = D(\Gamma_3) = 2 \;;\; D(\Gamma_4) = D(\Gamma_5) = 3 \qquad (C.1)$$

Funktionen mit s-, p- bzw. d- Symmetrie transformieren sich unter Symmetrieoperationen der Gruppe O_h wie Γ_1, Γ_4 bzw. $(\Gamma_3 + \Gamma_5)$. Die Kugelflächenfunktionen (oder Linearkombinationen von ihnen) sind 'Partner' der irreduziblen Darstellungen; sie stellen Basisfunktionen der irreduziblen Darstellungen dar.
Eine Gittersummation kann folgendermaßen aufgespalten werden:

$$\sum_{\ell\mu} (**) = \sum_{\sigma} \sum_{T_\sigma} T_\sigma (**) \qquad (C.2)$$

$\sum_\sigma$ bedeutet Summation über sämtliche gruppentheoretischen Schalen σ , $\sum_{T\sigma}$ Summation über alle Symmetrieelemente, die die Schale σ invariant lassen.
Wird um ein Zentrum summiert, so kann die Summation über die Symmetrieelemente ausgeführt werden. Dies wird an einem Beispiel gezeigt:

$$\sum_{\{\ell\mu\}} \nabla_{\ell\mu}\left(f_1(R_{\ell\mu}) \cdot Y_{10}^{*}(\Omega_{\ell\mu})\right) \cdot \nabla_{\ell\mu}\left(f_2(R_{\ell\mu})\, Y_{20}(\Omega_{\ell\mu})\right) =$$

$$= \sum_{\sigma} \sum_{T_\sigma} T_\sigma \left\{ \nabla_{R_\sigma}\left(f_1(R_\sigma)\, Y_{10}^{*}(\Omega_\sigma)\right) \cdot \nabla_{R_\sigma}\left(f_2(R_\sigma)\, Y_{20}(\Omega_\sigma)\right) \right\} \qquad (C.3)$$

f_1, f_2 sind beliebige Funktionen von R_σ mit s-Symmetrie.
Gehen wir zur Komponentenschreibweise über und beachten das Transformationsverhalten der einzelnen Komponenten

$$(T_\sigma \nabla)^i = \sum_{i'} \Gamma_4^{-1}(T_\sigma)_{ii'} \nabla^{i'}$$

$$(T_\sigma Y_1)^i = \sum_{i'} \Gamma_4 (T_\sigma)_{ii'} Y_{1i'}$$

$$(T_\sigma Y_2)^i = \sum_{i'} \left(\Gamma_3(T_\sigma) + \Gamma_5(T_\sigma)\right)_{ii'} Y_{2i'} \qquad (C.4)$$

so ergibt sich:

$$(C.3) = \sum_\sigma \sum_{T_\sigma} \sum_j \sum_{j'j''} \sum_{k'k''} {}^*\Gamma_4^{-1}(T_\sigma)_{jj'} \Gamma_4^{-1}(T_\sigma)_{jj''} \Gamma_4^*(T_\sigma)_{ok'} \left(\Gamma_3(T_\sigma)+\Gamma_5(T_\sigma)\right)_{ok''}$$

$$\times \nabla_{R_\sigma}^{j'}\left(f_1(R_\sigma)\, Y^*_{1k'}(\Omega_\sigma)\right) \cdot \nabla_{R_\sigma}^{j''}\left(f_2(R_\sigma)\, Y_{2k''}(\Omega_\sigma)\right) \qquad (C.5)$$

Wegen der Orthonormalitätsrelationen

$$\sum_j {}^*\Gamma^{-1}_{4\,jj'}\ \Gamma^{-1}_{4\,jj''} = \delta_{j'j''}$$

$$\sum_{T_\sigma} \left(\Gamma_n^*\right)_{kk'} \left(\Gamma_{n'}\right)_{\ell\ell'} = \frac{g_\sigma}{h_n}\, \delta_{nn'}\, \delta_{k\ell}\, \delta_{k'\ell'} \qquad (C.6)$$

verschwindet (C.5).

g_σ - Zahl der Symmetrietransformationen T_σ ; diese entspricht p. def. der Zahl der Gitterpunkte auf der σ -ten Schale.

h_n - Dimension der Darstellung

In gleicher Weise wie für (C.3) kann man auch das Verschwinden folgender Ausdrücke zeigen

$$\sum_{\{\ell\mu\}} f_1(R_{\ell\mu})\, Y^*_{i0} \cdot f_2(R_{\ell\mu})\, Y_{j0}\,; \quad 0 \le i,j \le 2\ ;\ i \ne j$$

$$\sum_{\{\ell\mu\}} \nabla_{\ell\mu}\left(f_1(R_{\ell\mu}) \cdot Y^*_{i0}\right) \cdot \nabla_{\ell\mu}\left(f_2(R_{\ell\mu})\, Y_{j0}\right)\ ;\ 0 \le i,j \le 2\ ;\ i \ne j \qquad (C.7)$$

Hingegen ergibt

$$\sum_{\{\ell\mu\}} \nabla_{\ell\mu} f_1(R_{\ell\mu}) \cdot \nabla_{\ell\mu} f_2(R_{\ell\mu}) = \sum_\sigma g_\sigma\, \nabla_{R_\sigma} f_1(R_\sigma) \cdot \nabla_{R_\sigma} f_2(R_\sigma) \qquad (C.8)$$

$$\sum_{\{\ell\mu\}} \nabla_{\ell\mu}\left(f_1(R_{\ell\mu})\, Y^*_{10}(\Omega_{\ell\mu})\right)\cdot\nabla_{\ell\mu}\left(f_2(R_{\ell\mu})\, Y_{10}(\Omega_{\ell\mu})\right) =$$

$$= \sum_{\sigma} \frac{g_\sigma}{3} \sum_{m=-1}^{1} \nabla_{R_\sigma}\left(f_1(R_\sigma)\, Y^*_{1m}(\Omega_\sigma)\right)\cdot\nabla_{R_\sigma}\left(f_2(R_\sigma)\, Y_{1m}(\Omega_\sigma)\right) \qquad (C.9)$$

$$\sum_{\{\ell\mu\}} \nabla_{\ell\mu}\left(f_1(R_{\ell\mu})\, Y^*_{20}(\Omega_{\ell\mu})\right)\cdot\nabla_{\ell\mu}\left(f_2(R_{\ell\mu})\, Y_{20}(\Omega_{\ell\mu})\right) =$$

$$= \sum_{\sigma} \frac{5}{6}\, g_\sigma \sum_{m=-2}^{2} \nabla_{R_\sigma}\left(f_1(R_\sigma)\, Y^*_{2m}(\Omega_\sigma)\right)\cdot\nabla_{R_\sigma}\left(f_2(R_\sigma)\cdot Y_{2m}(\Omega_\sigma)\right) \qquad (C.10)$$

Mit

$$\nabla U = \frac{\partial U}{\partial r}\,\vec{e}_r + (r\sin\vartheta)^{-1}\frac{\partial U}{\partial\varphi}\,\vec{e}_\varphi + r^{-1}\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\,\vec{e}_\vartheta \qquad (C.11)$$

und somit

$$\nabla U_1(r,\varphi,\vartheta)\cdot\nabla U_2(r,\varphi,\vartheta) = \frac{\partial U_1}{\partial r}\cdot\frac{\partial U_2}{\partial r} + (r^2\sin^2\vartheta)^{-1}\frac{\partial U_1}{\partial\varphi}\cdot\frac{\partial U_2}{\partial\varphi} + r^{-2}\frac{\partial U_1}{\partial\vartheta}\cdot\frac{\partial U_2}{\partial\vartheta} \qquad (C.12)$$

rechnet man leicht nach, daß gilt

$$\sum_{m=-1}^{1} \nabla_{R_\sigma}\left(f_1(R_\sigma)\, Y^*_{1m}(\Omega_\sigma)\right)\cdot\nabla_{R_\sigma}\left(f_2(R_\sigma)\, Y_{1m}(\Omega_\sigma)\right) =$$

$$= 3(4\pi)^{-1}\left[\frac{\partial f_1}{\partial R_\sigma}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial R_\sigma} + \frac{2}{R_\sigma^2}\, f_1(R_\sigma)\cdot f_2(R_\sigma)\right] \qquad (C.13)$$

$$\sum_{m=-2}^{2} \nabla_{R_\sigma}\left(f_1(R_\sigma)\, Y^*_{2m}(\Omega_\sigma)\right)\cdot\nabla_{R_\sigma}\left(f_2(R_\sigma)\cdot Y_{2m}(\Omega_\sigma)\right) =$$

$$= 5(4\pi)^{-1}\left[\frac{\partial f_1}{\partial R_\sigma}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial R_\sigma} + \frac{3}{R_\sigma^2}\, f_1(R_\sigma)\cdot f_2(R_\sigma)\right] \qquad (C.14)$$

D. Normierungskonstanten

In diesem Anhang werden die Energieerwartungswerte U_F , $U_{F'}$ und U_{F^x} berechnet, sowie die aus ihnen abgeleiteten Größen $a_{\chi\chi'}$ und die Normierungskonstanten $c(\chi/\gamma)$ bestimmt. Mit den in (2.1.28 - 30) angegebenen statischen Wellenfunktionen erhalten wir aus (2.2.39) mit den dort angegebenen Näherungen

$$U_F^f = (14m)^{-1} 3\hbar^2 \alpha_0^2 - \\ - \sum_\sigma g_\sigma \frac{e a_\sigma}{7 R_\sigma} \left\{ 7 - e^{-2\alpha_0 R_\sigma} \left[7 + 9.5 \alpha_0 R_\sigma + 5(\alpha_0 R_\sigma)^2 + (\alpha_0 R_\sigma)^3 \right] \right\} \qquad (D.1)$$

$$U_{F^x}^f = (1+\beta_0^2)^{-1} \left\{ \hbar^2 (2m)^{-1} (\gamma_0^2 + \beta_0^2 \delta_0^2) - 192 e E (\delta_0 - 4\gamma_0) \delta_0^{\frac{5}{2}} \gamma_0^{\frac{3}{2}} \beta_0 (\delta_0 + \gamma_0)^{-6} - \right.$$

$$- \sum_\sigma g_\sigma \frac{e a_\sigma}{R_\sigma} \left[1 - (1 + 1.5 \gamma_0 R + (\gamma_0 R)^2 + (\gamma_0 R)^3) e^{-2\gamma_0 R} + \right.$$

$$\left. \left. + \beta_0^2 (1 - (1 + 1.5 \delta_0 R + (\delta_0 R)^2 + 1/3 (\delta_0 R)^3) e^{-2\delta_0 R}) \right] \right\} \qquad (D.2)$$

Dabei haben wir die Gittersummationen aus (2.2.39) entsprechend Anhang C in Summationen über gruppentheoretische Schalen verwandelt. Hierbei verschwinden nach (C.7) die winkelabhängigen Terme in der Gittersumme von U_{F^x}, was eine große Vereinfachung bedeutet. Aus (2.2.40) folgt weiter

$$U_{F'}^f = (14m)^{-1} 6\hbar^2 \varepsilon_0^2 - \\ - \sum_\sigma g_\sigma \frac{e a_\sigma}{7 R_\sigma} \left\{ 14 - e^{-2\varepsilon_0 R_\sigma} \left[14 + 19 \varepsilon_0 R_\sigma + 10 (\varepsilon_0 R_\sigma)^2 + 2 (\varepsilon_0 R_\sigma)^3 \right] \right\} \qquad (D.3)$$

Mit

$$a_{\chi\chi'} = \frac{\partial}{\partial \chi} \frac{\partial}{\partial \chi'} U$$

folgt aus (D.1) bzw. (D.3)

$$a_{\mu\mu} = 3\hbar^2(7m)^{-1} + \sum_{\sigma} \frac{4ea_\sigma g_\sigma}{7R_\sigma} e^{-2\alpha_0 R_\sigma}(\alpha_0 R_\sigma^3 + 2\alpha_0^2 R_\sigma^4 + \alpha_0^3 R_\sigma^5) \qquad (D.4)$$

bzw.

$$a_{\varepsilon\varepsilon} = 6\hbar^2(7m)^{-1} + \sum_{\sigma} \frac{8ea_\sigma g_\sigma}{7R_\sigma} e^{-2\varepsilon_0 R_\sigma}(\varepsilon_0 R_\sigma^3 + 2\varepsilon_0^2 R_\sigma^4 + R_\sigma^5 \varepsilon_0^3) \qquad (D.5)$$

sowie aus (D.2)

$$a_{\gamma\gamma} = (1+\beta_0^2)^{-1}\{\hbar^2 m^{-1} - 192eE\beta_0\delta_0^{\frac{5}{2}}(\delta_0+\gamma_0)^{-6}[42\gamma_0^{\frac{3}{2}}(\delta_0-4\gamma_0)(\delta_0+\gamma_0)^{-2} -$$

$$- 12\gamma_0^{\frac{1}{2}}(\gamma_0+\delta_0)^{-1}(1.5\delta_0 - 10\gamma_0) + \gamma_0^{-\frac{1}{2}}(0.75\delta_0 - 15\gamma_0)] +$$

$$+ \sum_{\sigma} 4eg_\sigma a_\sigma R_\sigma^2 \gamma_0 [1 - 2\gamma_0 R_\sigma + \gamma_0^2 R_\sigma^2] e^{-2\gamma_0 R_\sigma}\} \qquad (D.6)$$

$$a_{\delta\delta} = (1+\beta_0^2)^{-1}\{\hbar^2 m^{-1}\beta_0^2 - 192eE\beta_0\gamma_0^{\frac{3}{2}}(\gamma_0+\delta_0)^{-6} \times$$

$$\times [42\delta_0^{\frac{5}{2}}(\delta_0-4\gamma_0)(\gamma_0+\delta_0)^{-2} - 12\delta_0^{\frac{3}{2}}(3.5\delta_0 - 10\gamma_0)(\gamma_0+\delta_0)^{-1} + \delta_0^{\frac{1}{2}}(8.75\delta_0 - 15\gamma_0)] +$$

$$+ \sum_{\sigma} 4.13 eg_\sigma a_\sigma R_\sigma^4 \beta_0^2 e^{-2\delta_0 R_\sigma}\} \qquad (D.7)$$

$$a_{\beta\beta} = (1+\beta_0^2)^{-1}\{(1+\beta_0^2)U_{p=}^f(6\beta_0^2 - 1)(1+\beta_0^2)^{-2} - 4\beta_0(1+\beta_0^2)^{-1}[\hbar^2 m^{-1}\beta_0\delta_0^2 -$$

$$- 192eE(\delta_0 - 4\gamma_0)(\delta_0+\gamma_0)^{-6}\delta_0^{\frac{5}{2}}\gamma_0^{\frac{3}{2}} - \sum_{\sigma} 2eg_\sigma a_\sigma \beta_0 R_\sigma^{-1} \times$$

$$\times [1 - (1 + 1.5\delta_0 R_\sigma + (\delta_0^2 R_\sigma^2) + 1/3(\delta_0 R_\sigma)^3) e^{-2\delta_0 R_\sigma}]] + \hbar^2(2m)^{-1}\delta_0^2 -$$

$$- 2\sum_{\sigma} eg_\sigma a_\sigma R_\sigma^{-1}[1 - (1 + 1.5\delta_0 R_\sigma + (\delta_0 R_\sigma)^2 + 1/3(\delta_0 R_\sigma)^3) e^{-2\delta_0 R_\sigma}]\} \qquad (D.8)$$

$$a_{\beta\gamma} = (1+\beta_o^2)^{-1}\Big\{-2\beta_o(1+\beta_o^2)^{-1}\Big[\hbar^2 m^{-1}\gamma_o +$$

$$+\sum_\sigma e g_\sigma a_\sigma e^{-2\gamma_o R_\sigma}(0.5+\gamma_o R_\sigma-(\gamma_o R_\sigma)^2+2(\gamma_o R_\sigma)^3)\Big]-(\gamma_o+\delta_o)^{-6}\times$$

$$+192eE(1-\beta_o^2)(1+\beta_o^2)^{-1}\delta_o^{\frac{5}{2}}\gamma_o^{\frac{1}{2}}\Big[1.5(\delta_o-4\gamma_o)-2\gamma_o(\gamma_o+\delta_o)^{-1}(14\gamma_o-\delta_o)\Big]\Big\} \quad (D.9)$$

$$a_{\beta\delta} = (1+\beta_o^2)^{-1}\Big\{-2\beta_o(1+\beta_o^2)^{-1}\hbar^2 m^{-1}\beta_o^2\delta_o +$$

$$+2\beta_o\sum_\sigma e g_\sigma a_\sigma e^{-2\delta_o R_\sigma}(0.5+\delta_o R_\sigma+(\delta_o R_\sigma)^2+2/3(\delta_o R_\sigma)^3)-(\gamma_o+\delta_o)^{-6}\times$$

$$\times 192eE(1-\beta_o^2)(1+\beta_o^2)^{-1}\gamma_o^{\frac{3}{2}}\delta_o^{\frac{3}{2}}\big(2.5(\delta_o-4\gamma_o)+5\delta_o(5\gamma_o-\delta_o)(\delta_o+\gamma_o)^{-1}\big)\Big\} \quad (D.10)$$

$$a_{\gamma\delta} = -192\,eE(\gamma_o+\delta_o)^{-6}\cdot\beta_o\gamma_o^{\frac{3}{2}}\delta_o^{\frac{3}{2}}(1+\beta_o^2)^{-1}\times$$

$$\times\big[2.5A-6\delta_o(\gamma_o+\delta_o)^{-1}A+1.5\delta_o+30\gamma_o^3(\gamma_o+\delta_o)^{-2}\big]$$

$$A = 1.5(\delta_o-4\gamma_o)-\gamma_o(28\gamma_o-2\delta_o)(\gamma_o+\delta_o)^{-1} \quad (D.11)$$

Die Normierungskonstanten $c(\gamma|\vartheta)$ werden nach (2.2.42) berechnet. Wir wandeln wiederum die Gittersummation in eine Summation über die Symmetrieschalen um und erhalten mit (C.13), (C.14)

$$(c(Flo))^2 = K_o\sum_\sigma g_\sigma\,(f_1'(R_\sigma))^2 \quad (D.12)$$

$$(c(F'lo))^2 = K_o\sum_\sigma g_\sigma\Big\{(f_2'(R_\sigma))^2+\frac{1}{4\pi}\Big[(f_3'(R_\sigma))^2+\frac{2}{R_\sigma^2}\Big(f_{20}'(R_\sigma)\Big(1+\frac{2\beta_o}{1+\beta_o^2}\Big)\Big)^2\Big] \quad (D.13)$$

$$+\frac{25}{24\pi}\Big[(f_4'(R_\sigma))^2+\frac{3}{R_\sigma^2}\Big(f_{21}'(R_\sigma)\Big(1+\frac{2\beta_o}{1+\beta_o^2}\Big)\Big)^2\Big]\Big\}$$

$$(c(F|\alpha))^2 = K_1 \cdot \sum_\sigma g_\sigma \, (f_6'(R_\sigma))^2$$

$$(c(F^x|\gamma))^2 = K_1 \cdot \sum_\sigma g_\sigma \Big[(f_{10}'(R_\sigma))^2 + (4\pi)^{-1} \Big(f_{13}'(R_\sigma)^2 + \frac{2}{R_\sigma^2} f_{16}'(R_\sigma)^2 \Big) + 25(24\pi)^{-1} \Big(f_7'(R_\sigma)^2 + \frac{3}{R_\sigma^2} f_{17}'(R_\sigma)^2 \Big) \Big]$$

$$(c(F^x|\delta))^2 = K_1 \cdot \sum_\sigma g_\sigma \Big[f_8'(R_\sigma)^2 + \frac{1}{4\pi} \Big(f_{11}'(R_\sigma)^2 + \frac{2}{R_\sigma^2} f_{18}'(R_\sigma)^2 \Big) + \frac{25}{24\pi} \Big(f_{14}'(R_\sigma)^2 + \frac{3}{R_\sigma^2} f_{19}'(R_\sigma)^2 \Big) \Big]$$

$$(c(F^x|\beta))^2 = K_1 \sum_\sigma g_\sigma \Big[f_9'(R_\sigma)^2 + \frac{1}{4\pi} \Big(f_{12}'(R_\sigma)^2 + \frac{2}{R_\sigma^2} f_{20}'(R_\sigma)^2 \Big) + \frac{25}{24\pi} \Big(f_{22}'(R_\sigma)^2 + \frac{3}{R_\sigma^2} f_{21}'(R_\sigma)^2 \Big) \Big]$$

$$(c(F'|o))^2 = K_0 \sum_\sigma g_\sigma \, f_5'(R_\sigma)^2$$

$$(c(F'|\varepsilon))^2 = K_1 \sum_\sigma g_\sigma \, f_{15}'(R_\sigma)^2$$

$$f_1'(R_\sigma) = R_\sigma^{-2} \big(1 - (1 + 2\alpha_0 R_\sigma + 2(\alpha_0 R_\sigma)^2 + \tfrac{8}{7}(\alpha_0 R_\sigma)^3 + \tfrac{2}{7}(\alpha_0 R_\sigma)^4) e^{-2\alpha_0 R_\sigma}\big)$$

$$f_2'(R_\sigma) = (1+\beta_0^2)^{-1} \Big\{ -\frac{1}{R_\sigma^2} \Big[f_{11} + \beta_0^2 f_{12} \Big] + \frac{1}{R} \Big[\frac{\partial f_{11}}{\partial R} + \beta_0^2 \frac{\partial f_{12}}{\partial R} \Big] \Big\}$$

$$f_3'(R_\sigma) = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{3}} \cdot \beta_0^2 \gamma_0^{\frac{3}{2}} \delta_0^{\frac{5}{2}} (\gamma_0 + \delta_0)^{-6} (1+\beta_0^2)^{-1} \frac{\partial f_2}{\partial R}$$

$$f_4'(R_\sigma) = 2\sqrt{\frac{\pi}{5}} \, \beta_0^2 \delta_0 (1+\beta_0^2)^{-1} \frac{\partial f_3}{\partial R}$$

$$f_5'(R_\sigma) = R_\sigma^{-2} \big(1 - (1 + 2\varepsilon_0 R_\sigma + 2(R_\sigma \varepsilon_0)^2 + \tfrac{8}{7}(\varepsilon_0 R_\sigma)^3 + \tfrac{2}{7}(\varepsilon_0 R_\sigma)^4) e^{-2\varepsilon_0 R_\sigma}\big) \cdot 2$$

$$f_6'(R_\sigma) = -\frac{4}{7} e^{-2\alpha_0 R_\sigma} (\alpha_0^2 R_\sigma + 2\alpha_0^3 R_\sigma^2 + \alpha_0^4 R_\sigma^3)$$

$$f_7'(R_\sigma) = 0$$

$$f_8'(R_\sigma) = -R_\sigma^{-2} \beta_0^2 \frac{\partial f_{12}}{\partial \delta} + R_\sigma^{-1} \frac{\partial^2 f_{12}}{\partial R \, \partial \delta}$$

$$f_9'(R_\sigma) = -2\beta_0 (1+\beta_0^2)^{-1} \Big[f_2'(R_\sigma) + R_\sigma^{-1} \cdot \frac{\partial f_{12}}{\partial R} \Big]$$

$$f'_{10}(R_\sigma) = -R_\sigma^{-2}\cdot\frac{\partial f_{11}}{\partial\gamma} + \frac{1}{R}\cdot\frac{\partial^2 f_{11}}{\partial R\partial\gamma}$$

$$f'_{11}(R_\sigma) = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,\beta_0\gamma_0^{\frac{3}{2}}(1+\beta_0^2)^{-1}(\gamma_0+\delta_0)^{-6}\left[\left(\tfrac{5}{2}\delta_0^{\frac{3}{2}} - 6(\gamma_0+\delta_0)^{-1}\right)\frac{\partial f_2}{\partial R} + \delta_0^{\frac{5}{2}}\frac{\partial^2 f_2}{\partial R\,\partial\delta}\right]$$

$$f'_{12}(R_\sigma) = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,\gamma_0^{\frac{3}{2}}\delta_0^{\frac{5}{2}}(\gamma_0+\delta_0)^{-6}\left((1+\beta_0^2)^{-1} - 2\beta_0^2(1+\beta_0^2)^{-2}\right)\frac{\partial f_2}{\partial R}$$

$$f'_{13}(R_\sigma) = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,\beta_0\delta_0^{\frac{5}{2}}\gamma_0^{\frac{3}{2}}(1+\beta_0^2)^{-1}\left[\left(1.5\,\gamma_0^{-1}(\gamma_0+\delta_0)^{-6} - 6(\gamma_0+\delta_0)^{-7}\right)\frac{\partial f_2}{\partial R} + \frac{\partial^2 f_2}{\partial R\,\partial\gamma}\right]$$

$$f'_{14}(R_\sigma) = 2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\,\beta_0^2(1+\beta_0^2)^{-1}\left[\frac{\partial f_3}{\partial R} + \delta_0\frac{\partial f_3}{\partial R\partial\delta}\right]$$

$$f'_{15}(R_\sigma) = -\frac{8}{7}e^{-2\varepsilon_0 R_\sigma}\left(\varepsilon_0^2 R_\sigma + 2\varepsilon_0^3 R_\sigma^2 + \varepsilon_0^4 R_\sigma^3\right)$$

$$f'_{16}(R_\sigma) = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,\beta_0\delta_0^{\frac{5}{2}}\gamma_0^{\frac{3}{2}}(1+\beta_0^2)^{-1}(\gamma_0+\delta_0)^{-6}\left[\left(1.5\,\gamma_0^{-1} - 6(\gamma_0+\delta_0)^{-1}\right)f_2 + \frac{\partial f_2}{\partial\delta}\right]$$

$$f'_{17}(R_\sigma) = 0$$

$$f'_{18}(R_\sigma) = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,\beta_0\delta_0^{\frac{5}{2}}\gamma_0^{\frac{3}{2}}(1+\beta_0^2)^{-1}(\gamma_0+\delta_0)^{-6}\left[\left(2.5\,\delta_0^{-1} - 6(\gamma_0+\delta_0)^{-1}\right)f_2 + \frac{\partial f_2}{\partial\delta}\right]$$

$$f'_{19}(R_\sigma) = 2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\,\beta_0^2(1+\beta_0^2)^{-1}\left[f_3 + \delta_0\frac{\partial f_3}{\partial\delta}\right]$$

$$f'_{20}(R_\sigma) = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,\gamma_0^{\frac{3}{2}}\delta_0^{\frac{5}{2}}(\gamma_0+\delta_0)^{-6}(1+\beta_0^2)^{-1}f_2\left(1 - 2\beta_0^2(1+\beta_0^2)^{-1}\right)$$

$$f'_{21}(R_\sigma) = 2\sqrt{\frac{\pi}{5}}\,\beta_0^2\delta_0(1+\beta_0^2)^{-1}\left(2\beta_0^{-1} - 2\beta_0^{-1}(1+\beta_0^2)^{-1}\right)$$

$$f'_{22}(R_\sigma) = 4\sqrt{\frac{\pi}{5}}\,\beta_0\delta_0(1+\beta_0^2)^{-1}\left(1 - (1+\beta_0^2)^{-1}\right)\frac{\partial f_3}{\partial R}$$

$$K_0 = (2M_0)^{-1}b_0^2 e^2 \quad ; \quad K_1 = (2M_0)^{-1}b_\varepsilon^2 e^2$$

Die Funktionen f_1, f_2 und f_3 sind die von R abhängigen Anteile von $\int S_{F^\varkappa}\,C(\varkappa,\ell\mu)\,d^3\kappa$ mit s-, p- und d-Symmetrie. Sie sind im Anhang K angegeben.

Das Vorzeichen von $C(\varkappa/\gamma)$ ist unerheblich; wir wählen es positiv für alle $C(\varkappa/\gamma)$. Die Auswertung der Gittersummen erfolgt numerisch unter Beachtung von Anhang C.

E. Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten $C^{\varkappa'\nu'}_{\varkappa\nu}$

1. F'-Zentrum

Nach (2.2.46) gilt

$$\varphi(F'|o) = \varphi'(F'|o) \tag{E.1a}$$

$$\varphi(F'|\varepsilon) = C^{-1\,F'o}_{F'\varepsilon}\,\varphi'(F'|o) + C^{-1\,F'\varepsilon}_{F'\varepsilon}\,\varphi'(F'|\varepsilon) \tag{E.1b}$$

Aus den Orthonormalitätsbedingungen für die Vektoren $\varphi(\varkappa|\nu)$ folgt

$$\sum_{\{kS\}} \varphi(F'|\varepsilon)\,\varphi(F'|o) =$$

$$= \sum_{\{kS\}} \varphi'(F'|o)\left(C^{-1\,F'o}_{F'\varepsilon}\,\varphi'(F'|o) + C^{-1\,F'\varepsilon}_{F'\varepsilon}\,\varphi'(F'|\varepsilon)\right) = 0 \tag{E.2}$$

und wegen

$$\sum_{\{kS\}} \varphi'(F'|o)\,\varphi'(F'|o) = 1$$

folgt aus (E.2)

$$C^{-1\,F'o}_{F'\varepsilon} = -\,C^{-1\,F'\varepsilon}_{F'\varepsilon} \sum_{\{kS\}} \varphi'(F'|o)\,\varphi'(F'|\varepsilon) \tag{E.3}$$

Setzen wir (E.3) in (E.1b) ein, erhalten wir aus der Bedingung

$$\sum_{\{kS\}} \varphi(F'|\varepsilon)\,\varphi(F'|\varepsilon) = \sum_{\{kS\}} \left[\varphi'(F'|o)\left(-C^{-1\,F'\varepsilon}_{F'\varepsilon} \sum_{\{uS\}} \varphi'(F'|o)\,\varphi'(F'|\varepsilon)\right) + C^{-1\,F'\varepsilon}_{F'\varepsilon}\,\varphi'(F'|\varepsilon)\right]^2 =$$

$$= \left[\sum_{\{kS\}} \varphi'(F'|o)\,\varphi'(F'|\varepsilon)\cdot C^{-1\,F'\varepsilon}_{F'\varepsilon}\right]^2 - 2\left[\sum_{\{kS\}} \varphi'(F'|o)\,\varphi'(F'|\varepsilon)\cdot C^{-1\,F'\varepsilon}_{F'\varepsilon}\right]^2 + \left(C^{-1\,F'\varepsilon}_{F'\varepsilon}\right)^2 = 1$$

Daraus folgt

$$\left(C^{-1}_{F'\varepsilon}{}^{F'\varepsilon}\right)^2 = \left[1-\left(\sum_{\{lgs\}}\varphi'(F'|o)\,\varphi'(F'|\varepsilon)\right)^2\right]^{-1} \qquad \text{(E.4)}$$

Mit (E.3) sind damit beide Kopplungskonstanten bekannt.

2. F-Zentrum

Hier sind sechs linear unabhängige, aber nicht notwendig orthogonale Vektoren $\varphi'(\varkappa|\eta)$ zu berücksichtigen. Das Orthogonalisierungsverfahren verläuft ganz analog zu jenem beim F'-Zentrum. Zur Vereinfachung der Schreibweise führen wir folgende Bezeichnungen ein:

$$\varphi'(F|o) =: f_1\ ,\quad \varphi'(F^x|o) =: f_2\ ,\quad \varphi'(F|\lambda) =: f_3$$
$$\varphi'(F^x|\gamma) =: f_4\ ,\quad \varphi'(F^x|\delta) =: f_5\ ,\quad \varphi'(F^x|\beta) =: f_6$$
$$f_{ij} := \sum_{\{lgs\}} f_i \cdot f_j = f_{ji}$$

$$C^{-1}_{F^xO}{}^{FO} =: \alpha_1\ ,\quad C^{-1}_{F^xO}{}^{F^xO} =: \beta_1$$

$$C^{-1}_{F\lambda}{}^{FO} =: \alpha_2\ ,\quad C^{-1}_{F\lambda}{}^{F^xO} =: \beta_2\ ,\quad C^{-1}_{F\lambda}{}^{F\lambda} =: \gamma_2$$

$$C^{-1}_{F^x\gamma}{}^{FO} =: \alpha_3\ ,\quad C^{-1}_{F^x\gamma}{}^{F^xO} =: \beta_3\ ,\quad C^{-1}_{F^x\gamma}{}^{F\lambda} =: \gamma_3\ ,\quad C^{-1}_{F^x\gamma}{}^{F^x\gamma} =: \delta_3$$

usw.

$$C^{-1}_{F^x\delta}{}^{F^x\delta} =: \eta_4\ ,\quad C^{-1}_{F^x\beta}{}^{F^x\beta} =: \varepsilon_5$$

so sind die Konstanten K , L , M , N , O aus (2.2.47) folgendermaßen definiert

$$K_{n1} = -\sum_{\{lgs\}} f_1 \cdot f_{n+1} = -f_{1\,n+1} \qquad n = 1,\cdots,5$$

$$K_{n2} = -\left[K_{n1}(K_{11}+f_{21}) + K_{11}f_{1\,n+1} + f_{2\,n+1}\right] \qquad n = 1,\cdots,5$$

$$K_{n3} = -\left[L_{n1}(L_{21} + \beta_1^2 K_{22} f_{12} + f_{13}) + \beta_1^2 K_{n2}(L_{21} f_{12} + \beta_1^2 K_{22} + f_{23}) + \right.$$
$$\left. + L_{21} f_{1n+1} + \beta_1^2 K_{22} f_{2n+1} + f_{3n+1} \right] \qquad n = 2, \cdots, 5$$

$$K_{n4} = -\left[M_{n1}(M_{31} + L_{32} f_{12} + \gamma_2^2 K_{33} f_{13} + f_{14}) + L_{n2}(M_{31} f_{12} + L_{32} + \gamma_2^2 K_{33} f_{23} + f_{24}) + \right.$$
$$+ \gamma_2^2 K_{n3}(M_{31} f_{13} + L_{32} f_{23} + \gamma_2^2 K_{33} + f_{43}) + M_{31} f_{1n+1} + L_{32} f_{2n+1} +$$
$$\left. + \gamma_2^2 K_{33} f_{3n+1} + f_{4n+1} \right] \qquad n = 3, 4, 5$$

$$K_{n5} = -\left[N_{n1}(N_{41} + M_{42} f_{12} + L_{43} f_{13} + \delta_3^2 K_{44} f_{14} + f_{15}) + \right.$$
$$+ M_{n2}(N_{41} f_{12} + M_{42} + L_{43} f_{23} + \delta_3^2 K_{44} f_{24} + f_{25}) +$$
$$+ L_{n3}(N_{41} f_{13} + M_{42} f_{23} + L_{43} + \delta_3^2 K_{44} f_{34} + f_{35}) +$$
$$+ \delta_3^2 K_{n4}(N_{41} f_{14} + M_{42} f_{24} + L_{43} f_{34} + \delta_3^2 K_{44} + f_{45}) +$$
$$\left. + N_{41} f_{1n+1} + M_{42} f_{2n+1} + L_{43} f_{3n+1} + \delta_3^2 K_{44} f_{4n+1} + f_{5n+1} \right] \qquad n = 4, 5$$

$$K_{n6} = -\left[O_{n1}(O_{51} + N_{52} f_{12} + M_{53} f_{13} + L_{54} f_{14} + \varepsilon_4^2 K_{55} f_{15} + f_{16}) + \right.$$
$$+ N_{n2}(O_{51} f_{12} + N_{52} + M_{53} f_{23} + L_{54} f_{24} + \varepsilon_4^2 K_{55} f_{25} + f_{26}) +$$
$$+ M_{n3}(O_{51} f_{13} + N_{52} f_{23} + M_{53} + L_{54} f_{34} + \varepsilon_4^2 K_{55} f_{35} + f_{36}) +$$
$$+ L_{n4}(O_{51} f_{14} + N_{52} f_{24} + M_{53} f_{34} + L_{54} + \varepsilon_4^2 K_{55} f_{45} + f_{46}) +$$
$$+ \varepsilon_4^2 K_{55}(O_{51} f_{15} + N_{52} f_{25} + M_{53} f_{35} + L_{54} f_{45} + \varepsilon_4^2 K_{55} + f_{56}) +$$
$$\left. + O_{51} f_{1n+1} + N_{52} f_{2n+1} + M_{53} f_{3n+1} + L_{54} f_{4n+1} + \varepsilon_4^2 K_{55} f_{5n+1} + f_{6n+1} \right] \qquad n = 5$$

$$L_{n1} = \beta_1^2 K_{n2} K_{11} + K_{n1} \qquad n = 2, \cdots, 5$$

$$L_{n2} = \beta_1^2 (\gamma_2^2 K_{n3} K_{22} + K_{n2}) \qquad n = 3, 4, 5$$

$$L_{n3} = \gamma_2^2 (\delta_3^2 K_{n4} K_{33} + K_{n3}) \qquad n = 4, 5$$

$$L_{n4} = \delta_3^2 (\varepsilon_4^2 K_{n5} K_{44} + K_{n4}) \qquad n = 5$$

$$M_{n1} = \gamma_2^2 L_{21} K_{n3} + L_{n1} \qquad n = 3,4,5$$

$$M_{n2} = \delta_3^2 L_{32} K_{n4} + L_{n2} \qquad n = 4,5$$

$$M_{n3} = \varepsilon_4^2 L_{43} K_{n5} + L_{n3} \qquad n = 5$$

$$N_{n1} = \delta_3^2 M_{31} K_{n4} + M_{n1} \qquad n = 4,5$$

$$N_{n2} = \varepsilon_4^2 M_{42} K_{n5} + M_{n2} \qquad n = 5$$

$$O_{n1} = \varepsilon_4^2 N_{41} K_{n5} + N_{n1} \qquad n = 5$$

Die Funktionen f_i wurden schon zur Berechnung der Normierungskonstanten benützt und durch (D.20) bis (D.25) definiert.
Bei der numerischen Berechnung der Summen $\Sigma_{i\&j} f_i \cdot f_j$ ist wieder Anhang C zu beachten; es verschwinden alle Produkte, deren Terme nicht die gleiche Symmetrie besitzen.

F. Driftterme

In diesem Anhang werden die Driftterme $\mathbb{K}_0 L_1^a f_\Pi$ und $\mathbb{K}_0 L_1^a \mathbb{K}_0 f_K$ der Gleichung (3.2.12b) ausgewertet. Mit den Definitionen (3.2.7 - 11) für Π, $\mathbb{K}$ und $\mathcal{L}_1^a$ erhalten wir, wenn wir noch der einfacheren Schreibweise wegen $\hat{k}_2^s$ mit $\hat{H}'$ bezeichnen

$$\Pi f = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| \langle \varphi_i, f \varphi_i\rangle = f_\Pi$$

$$\mathcal{L}_1^a f_\Pi = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta,i} |\varphi_\alpha\rangle\langle\varphi_\beta| \otimes \langle\varphi_i|\varphi_\gamma\rangle\langle\varphi_\delta|\varphi_i\rangle \{ H'_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma} - H'^{+}_{\beta\gamma}\delta_{\alpha\delta}\}$$
$$= \sum_{\alpha,\beta,i} |\varphi_\alpha\rangle\langle\varphi_\beta| \{ H'_{\alpha i}\delta_{\beta i} - H'^{+}_{\beta i}\delta_{\alpha i}\} f_{ii}$$

$$\mathbb{K}_0\mathcal{L}_1^a f_\Pi = \sum_{l,m}\sum_{\alpha,\beta,i} |l\rangle\langle l| \otimes \langle m|\varphi_\alpha\rangle\langle\varphi_\beta|m\rangle \{ H'_{\alpha i}\delta_{\beta i} - H'^{+}_{\beta i}\delta_{\alpha i}\} f_{ii}$$
$$- \sum_{l}\sum_{\alpha,\beta,i} |l\rangle\langle l| \otimes \langle l|\varphi_\alpha\rangle\langle\varphi_\beta|l\rangle \{ H'_{\alpha i}\delta_{\beta i} - H'^{+}_{\beta i}\delta_{\alpha i}\} f_{ii}$$

Nach Auswerten der Kronecker-Symbole erhalten wir

$$\mathbb{K}_0\mathcal{L}_1^a f_\Pi = \sum_{l,m,i} |l\rangle\langle l| \{ H'_{mi}\delta_{mi} - H'^{+}_{mi}\delta_{mi}\} f_{ii} - \sum_{l,i} |l\rangle\langle l| \{ H'_{li}\delta_{li} - H'^{+}_{li}\delta_{li}\} f_{ii}$$
$$= \sum_{l,m} |l\rangle\langle l| \{ H'_{mm} - H'^{+}_{mm}\} f_{mm} - \sum_{l} |l\rangle\langle l| \{ H'_{ll} - H'^{+}_{ll}\} f_{ll} = 0$$

In ähnlicher Weise wird der Term $\mathbb{K}_0\mathcal{L}_1^a\mathbb{K}_0 f_K$ ausgewertet.
Mit $\mathbb{K}_0\mathbb{K} f = \mathbb{K}_0 f$ erhalten wir

$$\mathbb{K}_0 f = \sum_{i,j} |i\rangle\langle i, f j\rangle\langle j| - \sum_i |i\rangle\langle i, f i\rangle\langle i|$$

$$\mathcal{L}_1^a \mathbb{K}_0 f = \sum_{l,m,n,o,i,j} |l\rangle\langle m| \otimes \langle j|n\rangle\langle o|i\rangle [H'_{lo}\delta_{mn} - H'^{+}_{mn}\delta_{lo}] \langle i, f j\rangle -$$
$$- \sum_{l,m,n,o,i} |l\rangle\langle m| \otimes \langle i|n\rangle\langle o|i\rangle [H'_{lo}\delta_{mn} - H'^{+}_{mn}\delta_{lo}] \langle i, f i\rangle =$$

$$= \sum_{\ell,m,\bar{i},j} |\ell\rangle\langle m| \left[H'_{\ell\bar{i}} \delta_{mj} - H'^{+}_{mj} \delta_{\ell\bar{i}} \right] \langle \bar{i}, f j \rangle -$$

$$- \sum_{\ell,m,\bar{i}} |\ell\rangle\langle m| \left[H'_{\ell\bar{i}} \delta_{m\bar{i}} - H'^{+}_{m\bar{i}} \delta_{\ell\bar{i}} \right] \langle \bar{i}, f \bar{i} \rangle$$

und schließlich

$$\|K_0 \varphi^a_1\| K_0 f = \sum_{a,b} \sum_{\ell,m,\bar{i},j} |a\rangle\langle a| \otimes \langle b|\ell\rangle\langle m|b\rangle \left[H'_{\ell\bar{i}} \delta_{mj} - H'^{+}_{mj} \delta_{\ell\bar{i}} \right] \langle \bar{i}, f j \rangle -$$

$$- \sum_{a,b} \sum_{\ell,m,\bar{i}} |a\rangle\langle a| \otimes \langle b|\ell\rangle\langle m|b\rangle \left[H'_{\ell\bar{i}} \delta_{m\bar{i}} - H'^{+}_{m\bar{i}} \delta_{\ell\bar{i}} \right] \langle \bar{i}, f \bar{i} \rangle =$$

$$= \sum_{a,b,\bar{i},j} |a\rangle\langle a| \left[H'_{b\bar{i}} \delta_{bj} - H'^{+}_{bj} \delta_{b\bar{i}} \right] \langle \bar{i}, f j \rangle -$$

$$- \sum_{a,b,\bar{i}} |a\rangle\langle a| \left[H'_{b\bar{i}} \delta_{b\bar{i}} - H'^{+}_{b\bar{i}} \delta_{b\bar{i}} \right] \langle \bar{i}, f \bar{i} \rangle$$

Der zweite Term ist identisch null. Der erste Term läßt sich umformen

$$\sum_{a,b,\bar{i}} |a\rangle\langle a| H'_{b\bar{i}} \langle \bar{i}, f b \rangle - \sum_{a,b,j} H'^{+}_{bj} \langle b, f j \rangle$$

und da die Summationen über i und j voneinander unabhängig sind, erhalten wir

$$\sum_{a,b,\bar{i}} |a\rangle\langle a| H'_{b\bar{i}} \langle \bar{i}, f b \rangle - \sum_{a,b,\bar{i}} H'^{+}_{b\bar{i}} \langle b, f \bar{i} \rangle = 0$$

so daß auch dieser Dirftterm verschwindet.

G. Differentiation der Funktion $\tau(\mu, \beta)$

Die Parameter der Einoszillatorenfunktion (4.2.7)

$$\tau_t(\mu_t, \beta) = \exp\left[\frac{\varkappa_t}{1-\varkappa_t}(d_{1t}d_{2t}+d_{1t}^{\times}d_{2t}^{\times})+\frac{1}{2}(d_{3t}+d_{3t}^{\times})\right] \times \sum_m \frac{a_t^{m+\mu_t} b_t^m}{(m+\mu_t)!\, m!}$$

$$\varkappa_t = \exp(-\beta\hbar\omega_t^n)$$

sind Funktionen der Koordinatenverschiebungen

$$d_t = \sqrt{\frac{\omega_t^n}{2\hbar}}\, A_t^{nn'}$$

sowie der Parameter γ_t und δ_t /26/

$$d_{1t}^{(x)} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_t^n}}\,\gamma_t^{(x)} - \sqrt{\frac{\hbar\omega_t^n}{2}}\,\delta_t^{(x)} - d_t \tag{G.1}$$

$$d_{2t}^{(x)} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_t^n}}\,\gamma_t^{(x)} + \sqrt{\frac{\hbar\omega_t^n}{2}}\,\delta_t^{(x)} + d_t \tag{G.2}$$

$$\frac{1}{2}d_{3t}^{(x)} = \frac{\hbar}{4\omega_t^n}\gamma_t^{(x)2} - \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{\hbar\omega_t^n}{2}}\,\delta_t^{(x)} + d_t\right)^2 + \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_t^n}}\,\gamma_t^{(x)}\left(-\sqrt{\frac{\hbar\omega_t^n}{2}}\,\gamma_t^{(x)} - d_t\right) \tag{G.3}$$

$$a_t = (1-\varkappa_t)^{-1} d_{2t} d_{2t}^{\times} \tag{G.4}$$

$$b_t = \varkappa_t (1-\varkappa_t)^{-1} d_{1t} d_{1t}^{\times} \tag{G.5}$$

Mit diesen Definitionen erhalten wir

$$\frac{\partial d_{1t}^{(x)}}{\partial \gamma_t^{(x)}} = \frac{\partial d_{2t}^{(x)}}{\partial \gamma_t^{(x)}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_t^n}} \tag{G.6}$$

$$\frac{\partial d_{1t}^{(x)}}{\partial \gamma_t^{(x)}} = \frac{\partial d_{2t}^{(x)}}{\partial \delta_t^{(x)}} = -\sqrt{\frac{\hbar\omega_t^n}{2}} \tag{G.7}$$

$$\frac{\partial(\frac{1}{2}d_{3t}^{(\omega)})}{\partial \gamma_t^{(x)}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_t^n}}\, d_{1t}^{(x)} \quad , \quad \frac{\partial(\frac{1}{2}d_{3t}^{(x)})}{\partial \delta_t^{(x)}} = -\sqrt{\frac{\hbar\omega_t^n}{2}}\, d_{2t}^{(x)} \tag{G.8}$$

Aus (G.4) und (G.5) erhalten wir mit (G.6 -8) und $\omega_t^n = \omega$, $1 \le t \le s$

$$\frac{\partial a_t}{\partial \gamma_t^{(x)}}\Big|_0 = d_t \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\,(1-\varkappa)^{-1} \quad , \quad \frac{\partial b_t}{\partial \gamma_t^{(\omega)}}\Big|_0 = -d_t \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}}\,\frac{\varkappa}{1-\varkappa} \tag{G.9}$$

$$\frac{\partial^2 a_t}{\partial \gamma_t \partial \gamma_t^x}\Big|_0 = \frac{\hbar}{2\omega}\,\frac{1}{1-\varkappa} \quad , \quad \frac{\partial^2 a_t}{\partial \gamma_t \partial \gamma_{t'}^x} = 0 \tag{G.10}$$

$$\frac{\partial^2 b_t}{\partial \gamma_t \partial \gamma_t^x}\Big|_0 = \frac{\hbar}{2\omega}\,\frac{\varkappa}{1-\varkappa} \quad , \quad \frac{\partial^2 b_t}{\partial \gamma_t \partial \gamma_{t'}^x} = 0 \tag{G.11}$$

Außerdem

$$\frac{\partial a_t}{\partial \delta_t^{(x)}}\Big|_0 = d_t \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\,(1-\varkappa)^{-1} \quad , \quad \frac{\partial b_t}{\partial \delta_t^{(\omega)}}\Big|_0 = d_t \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\,\frac{\varkappa}{1-\varkappa} \tag{G.12}$$

$$\frac{\partial^2 a_t}{\partial \delta_t \partial \delta_t^x}\Big|_0 = \frac{\hbar\omega}{2}\,\frac{1}{1-\varkappa} \quad , \quad \frac{\partial^2 b_t}{\partial \delta_t \partial \delta_t^x} = \frac{\hbar\omega}{2}\,\frac{\varkappa}{1-\varkappa} \tag{G.13}$$

sowie für die gemischten Ableitungen

$$\frac{\partial^2 a_t}{\partial \gamma_t \partial \delta_t^x} = \frac{\partial^2 a_t}{\partial \delta_t \partial \gamma_t^x} = \frac{\hbar}{2}\,\frac{1}{1-\varkappa} \tag{G.14}$$

$$\frac{\partial^2 b_t}{\partial \gamma_t \partial \delta_t^x} = \frac{\partial^2 b_t}{\partial \delta_t \partial \gamma_t^x} = -\frac{\hbar}{2}\,\frac{\varkappa}{1-\varkappa} \tag{G.15}$$

Die Funktion $\sigma(\mu, \beta)$ aus (4.2.10) ist definiert durch

$$\sigma(\mu, \beta) = \prod_{t=1}^{s} \sigma_t(\mu_t, \beta) \tag{G.16}$$

wobei $\omega_t^n = \omega^n$ für alle t und $\omega^n - \omega^{n'} = 0$ angenommen wurde.
Wir können daher $G(\mu,\beta)$ folgendermaßen schreiben

$$G(\mu,\beta) = \exp\Big(\frac{\varkappa}{1-\varkappa}\Big(\sum_t d_{1t}d_{2t} + d_{1t}^{\times} d_{2t}^{\times}\Big) + \sum_t \frac{1}{2}\big(d_{3t} + d_{3t}^{\times}\big)\Big) \times$$

$$\times \prod_{t=1}^{s} \sum_m \frac{a_t^{m+\mu_t}}{(m+\mu_t)!} \cdot \frac{b_t^m}{m!} \qquad \text{(G.17)}$$

Eine Ableitung von (G.17) nach einem der Parameter γ , δ ergibt somit z.B.

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_t} G(\mu,t) = \prod_{t=1}^{s} \sum_m \frac{a_t^{m+\mu_t}}{(m+\mu_t)!} \frac{b_t^m}{m!} \frac{\partial}{\partial \vartheta_t} \exp\{\ \}_t$$

$$+ \exp\{\ \}_t \sum_m \frac{a_t^{m+\mu_t-1}}{(m+\mu_t-1)!} \frac{b_t^m}{m!} \cdot \frac{\partial a_t}{\partial \vartheta_t} \prod_{\substack{t'=1 \\ +mt}}^{s} \sum_m \frac{a_{t'}^{m+\mu_{t'}}}{(m+\mu_{t'})!} \frac{b_{t'}^m}{m!}$$

$$+ \exp\{\ \}_t \sum_m \frac{a_t^{m+\mu_t}}{(m+\mu_t)!} \cdot \frac{b_t^{m-1}}{(m-1)!} \cdot \frac{\partial b_t}{\partial \vartheta_t} \prod_{\substack{t'=1 \\ \neq t}}^{s} \sum_m \frac{a_{t'}^{m+\mu_{t'}}}{(m+\mu_{t'})!} \frac{b_{t'}^m}{m!} \qquad \text{(G.18)}$$

wobei wir den Exponentialausdruck von (G.17) durch $\{\ \}_t$ abgekürzt haben.
Wegen

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_t} \exp\{\ \}_t = \exp\{\ \}_t \frac{\partial}{\partial \vartheta_t}\{\ \}_t$$

erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_t} G(\mu,\beta) = G(\mu,\beta)\frac{\partial}{\partial \vartheta_t}\{\ \}_t + G(\mu-1,\beta)\frac{\partial a_t}{\partial \vartheta_t} + G(\mu+1,\beta)\frac{\partial b_t}{\partial \vartheta_t} \qquad \text{(G.19)}$$

In (G.19) ist noch die Ableitung von $\{\ \}$ unbekannt.
Wir erhalten

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_t}\{\ \}_t = \frac{\partial}{\partial \vartheta_t^{\omega}}\{\ \}_t = -\alpha_t \sqrt{\Big(\frac{\omega}{2\hbar}\Big)^{-1}} \quad , \quad \vartheta_t = \gamma_t$$

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_t}\{\ \}_t = \frac{\partial}{\partial \vartheta_t^{x}}\{\ \}_t = -\alpha_t \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2}}\,\frac{1+\varkappa}{1-\varkappa} \quad , \quad \vartheta_t = \delta_t \qquad \text{(G.20)}$$

Wie man leicht sieht, sind alle gemischten Ableitungen $\frac{\partial}{\partial \vartheta^*}\frac{\partial}{\partial \vartheta}$ usw. gleich null. Es verbleiben somit die Ableitungen

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_t}\frac{\partial}{\partial \gamma_t}\{\,\} = \frac{\partial}{\partial \gamma_t^*}\frac{\partial}{\partial \gamma_t^*}\{\,\} = \frac{2\hbar}{\omega}\,\frac{1+\varkappa}{1-\varkappa}$$

$$\frac{\partial}{\partial \delta_t}\frac{\partial}{\partial \delta_t}\{\,\} = \frac{\partial}{\partial \delta_t^*}\frac{\partial}{\partial \delta_t^*}\{\,\} = 0 \qquad \text{(G.21)}$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_t^{(\alpha)}} a_t \;\hat{=}\; \frac{\partial}{\partial \vartheta_t^{(\alpha)}} a = a'_t\,,\quad \frac{\partial}{\partial \vartheta_t^{(\alpha)}} b_t = b'_t\,,\quad \frac{\partial}{\partial \vartheta_t^{(\alpha)}}\{\,\} = c'_t\,;\quad \vartheta_t^{(\alpha)} = \gamma_t^{(\alpha)}, \delta_t^{(\alpha)}$$

und

$$\Gamma(\mu,\beta) =: \Gamma(\mu)$$

Damit erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_t^{(\alpha)}}\Gamma(\mu) = \Gamma^{\circ}(\mu)\,c'_t + \Gamma^{\circ}(\mu-1)\,a'_t + \Gamma^{\circ}(\mu+1)\,b'_t \qquad \text{(G.22)}$$

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta_{t_1}^{(\alpha)}}\frac{\partial}{\partial \vartheta_{t_2}^{(\alpha)}} = \sum_{N=-2}^{2} \Gamma^{\circ}(\mu+N) f(N) \qquad \text{(G.23)}$$

mit

$$f(2) = b'_{t_1}\cdot b'_{t_2}$$

$$f(1) = b'_{t_1}\cdot c'_{t_2} + c'_{t_1} b'_{t_2} + b'_{t_1 t_2}$$

$$f(0) = c'_{t_1}\cdot c'_{t_2} + c'_{t_1 t_2} + b'_{t_1} a'_{t_2} + a'_{t_1} b'_{t_2}$$

$$f(-1) = a'_{t_1}\cdot c'_{t_2} + c'_{t_1} a'_{t_2} + a'_{t_1 t_2}$$

$$f(-2) = a'_{t_1}\cdot a'_{t_2}$$

Weiter erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial s_{t_1}} \frac{\partial}{\partial s_{t_2}} \frac{\partial}{\partial s_{t_3}} \tau(\mu) = \sum_{N=-3}^{3} \tau^{\circ}(\mu+N) \cdot f'(N) \qquad (G.24)$$

$$f'(3) = b'_{t_3} f(2)$$

$$f'(2) = c'_{t_3} f(2) + b'_{t_3} f(1) + f_1(t_3)$$

$$f'(1) = a'_{t_3} f(2) + c'_{t_3} f(1) + b'_{t_3} f(0) + f_2(t_3)$$

$$f'(0) = a'_{t_3} f(1) + c'_{t_3} f(0) + b'_{t_3} f(-1) + f_3(t_3)$$

$$f'(-1) = a'_{t_3} f(0) + c'_{t_3} f(-1) + b'_{t_3} f(-2) + f_4(t_3)$$

$$f'(-2) = a'_{t_3} f(-1) + c'_{t_3} f(-2) + f_5(t_3)$$

$$f'(-3) = a'_{t_3} f(-2)$$

mit

$$f_1(t_3) = b'_{t_3 t_2} b'_{t_1} + b'_{t_2} \cdot b'_{t_3 t_1}$$

$$f_2(t_3) = b'_{t_3 t_2} c'_{t_1} + b'_{t_2} \cdot c'_{t_3 t_1} + c'_{t_3 t_2} b'_{t_1} + c'_{t_2} \cdot b'_{t_3 t_1}$$

$$f_3(t_3) = c'_{t_3 t_2} c'_{t_1} + c'_{t_2} \cdot c'_{t_3 t_1} + b'_{t_3 t_2} \cdot a'_{t_1} + b'_{t_2} a'_{t_3 t_1} + a'_{t_3 t_2} b'_{t_1} + a'_{t_2} b'_{t_3 t_1}$$

$$f_4(t_3) = a'_{t_3 t_2} c'_{t_1} + a'_{t_2} c'_{t_3 t_4} + c'_{t_3 t_2} a'_{t_1} + c'_{t_2} a'_{t_3 t_1}$$

$$f_5(t_3) = a'_{t_3 t_2} \cdot a'_{t_1} + a'_{t_3} a'_{t_2 t_1}$$

Schließlich ist

$$\frac{\partial}{\partial s_{t_1}}\frac{\partial}{\partial s_{t_2}}\frac{\partial}{\partial s_{t_3}}\frac{\partial}{\partial s_{t_4}} v(\mu) = \sum_{N=-4}^{4} v^{\circ}(\mu+N) f^{\prime\prime}(N) \qquad \text{(G.25)}$$

mit

$$f^{\prime\prime}(4) = b'_{t_4} \cdot f'(3)$$

$$f^{\prime\prime}(3) = c'_{t_4} \cdot f'(3) + b'_{t_4} f'(2) + b'_{t_2} f_1(t_4)$$

$$f^{\prime\prime}(2) = c'_{t_4} \cdot f'(2) + a'_{t_4} f'(3) + b'_{t_4} f'(1) + c'_{t_4 t_3} \cdot f(2) + c'_{t_3} f_1(t_4) + b'_{t_3} \cdot f_2(t_4) + b'_{t_4 t_2} b'_{t_3 t_1}$$

$$f^{\prime\prime}(1) = a'_{t_4} f'(2) + c'_{t_4} f'(1) + b'_{t_4} f'(0) + a'_{t_3} f_1(t_4) + c'_{t_4 t_3} f(1) + c'_{t_3} f_2(t_4) + b'_{t_3} f_3(t_4)$$

$$f^{\prime\prime}(0) = a'_{t_4} f'(1) + c'_{t_4} f'(0) + b'_{t_4} f'(-1) + c'_{t_4 t_3} f(0) + a'_{t_3} f_2(t_4) + c'_{t_3} f_3(t_4) + b'_{t_3} f_4(t_4) +$$
$$+ b'_{t_3 t_2} a'_{t_4 t_1} + b'_{t_4 t_2} a'_{t_3 t_1} + a'_{t_3 t_2} b'_{t_4 t_4} + a'_{t_2 t_4} b'_{t_3 t_1}$$

$$f^{\prime\prime}(-1) = a'_{t_4} f'(0) + c'_{t_4} f'(-1) + b'_{t_4} f'(-2) + c'_{t_3 t_4} f(-1) + a'_{t_3} f_3(t_4) + c'_{t_3} f_4(t_4) + b'_{t_3} f_5(t_4)$$

$$f^{\prime\prime}(-2) = a'_{t_4} f'(-1) + c'_{t_4} f'(-2) + b'_{t_4} f'(-3) + c'_{t_3 t_4} f(-2) + a'_{t_3} f_4(t_4) + c'_{t_3} f_4(t_4) + a'_{t_3 t_2} a'_{t_4 t_1}$$

$$f^{\prime\prime}(-3) = a'_{t_4} f'(-2) + c'_{t_4} f'(-3) + a'_{t_3} f_5(t_4)$$

$$f^{\prime\prime}(-4) = a'_{t_4} f'(-3)$$

Bei der Ableitung dieser Formeln wurde berücksichtigt, daß Ableitungen höherer Ordnung als zwei identisch null sind, sowie daß für gemischte Ableitungen $c_{t_i t_j^*}$ und für gleichartige $a_{t_i t_j} = b_{t_i t_j}$ identisch null sind.
Die Auswertung von (G.22 - 25) für die möglichen Kombinationen der Ableitung nach den Parametern γ_t , δ_t , γ_t^* , δ_t^* erfolgte numerisch.

H. Elektronische Matrixelemente

Die Matrixelemente sind je nach Art des Übergangs strukturell durch (4.1.10) und (4.1.11) bzw. (4.3.5) gegeben. Durch die Beschränkung auf lineare Elektron-Phonon-Kopplung entfällt der Term

$$\langle \Psi_\nu \mid \frac{\partial^2}{\partial Q^2} \mid \Psi_{\nu'} \rangle \langle \varphi_m^n \mid \varphi_{m'}^{n'} \rangle$$

aus (4.1.11). Bei der Berechnung der Matrixelemente haben wir außerdem die Elektronen-Austauschwechselwirkung

$$\alpha_e (1+\alpha_e)^{-1} \int \hat{S}(\nu) F(\nu, \varkappa) \, d\nu$$

von (4.1.10) vernachlässigt.
Die Größen $S_{\lambda\mu,\tau}$ aus (4.1.10) sind bekannt (vgl. (2.2.25) und Anhang K). Wir führen folgende Schreibweise ein

$$S_{\lambda\mu,\tau} = \nabla_{\lambda\mu} f_{\varkappa}(\vartheta) \quad , \quad \varkappa = F'$$

bei Übergängen am F'-Zentrum und

$$S_{\lambda\mu,\tau} = \nabla_{\lambda\mu} \left(f_F^1(\vartheta) + f_F^2(\vartheta) \, Y_{10}(\Omega_{\lambda\mu}) + f_F^3(\vartheta) \, Y_{20}(\Omega_{\lambda\mu}) \right)$$

bei Übergängen am F-Zentrum. Die in (4.1.10) auftretenden Verschiebungen der Gitterruhelagen der Ionen $\mathcal{W}\!\ell^{n'}_{\lambda\mu}$ sind durch (2.1.27) bestimmt. In 0-ter Näherung erhalten wir

$$\mathcal{W}\!\ell^{n'}_{\lambda\mu} = -\frac{1}{\tau} \nabla_{\lambda\mu} \left[\frac{a_{\lambda\mu} \cdot e}{(1+\alpha^e+\alpha^i)} \int S^{n'}_{(\varkappa)} C(\varkappa, R^o_{\lambda\mu}) \, d\varkappa - \varphi(R^o_{\lambda\mu}) \right] + \frac{b}{\tau} \nabla_{\lambda\mu} C(R^o_{\lambda\mu})^{\nu} \quad \text{(H.1)}$$

mit

$$\varphi(R) = -2\sqrt{\frac{\pi}{3}} \, E \cdot R \cdot Y_{10}(\vartheta_R)$$

$$b = e^2 \alpha_\mu \alpha^{\nu-1} \left(\nu \sum_{\lambda\mu} R_{\lambda\mu}^{\nu-1} \right)^{-1}$$

$$\tau = 4\pi e^2 (\alpha^3 \alpha^3)^{-1}$$

Die Madelungkonstante α_M und der phänomenologische Exponent sind im Anhang I aufgeführt. Die Integrale für n'=F^x,F' sind wieder im Anhang H angegeben. Wir führen folgende Bezeichnungen ein

$$\mathcal{M}_{\ell\mu}^{F'} = \nabla_{\ell\mu}\left(\int_{F'}^{1\infty}(R_{\ell\mu}^{0}) + \int_{F'}^{2\infty} g_{10}(R_{\ell\mu})\right) \tag{H.2}$$

$$\mathcal{M}_{\ell\mu}^{F^x} = \nabla_{\ell\mu}\left(\int_{F^x}^{1\infty}(R_{\ell\mu}^{0}) + \int_{F^x}^{2\infty} g_{10}(R_{\ell\mu}) + \int_{F^x}^{3\infty} g_{20}(R_{\ell\mu})\right) \tag{H.3}$$

($\int_{F'}^{2\infty}$ ist, da das $\int g_{F'}(x)C(x,R_{\mu}^{0})dx$ rein s-symmetrisch ist, gerade gleich $\tau^{-1}\varphi(R_{\mu}^{0})$).
Mit diesen Definitionen können wir nun die Matrixelemente in vereinfachter Schreibweise angeben.

Wir betrachten zuerst das Matrixelement für den Einfang eines Elektrons durch ein ionisiertes F-Zentrum (α -Zentrum) und durch ein F-Zentrum. Als Leitungsbandzustände benützen wir, wie schon dargelegt, die Bandfunktionen des idealen Kristallgitters

$$\psi_B(\vec{k}) = (2V)^{-\frac{1}{2}} \exp(i\vec{k}\cdot\vec{x}) \tag{H.4}$$

Zur Vereinfachung der numerischen Rechnungen betrachten wir nur die Übergänge von und zu der Leitungsbandunterkante. Für sie ist k=0 und somit wird

$$\psi_B(\vec{k}) = \psi_B := (2V)^{-\frac{1}{2}} \tag{H.5}$$

1. Einfang durch ein F-Zentrum (L $\longrightarrow$ F')

Mit

$$\langle\psi_{F'}(x_1)\,|\,C(x_1,\ell\mu)\,|\,\psi_B\rangle\langle\psi_{F'}(x_2)\,|\,\psi_F(x_2)\rangle =: f_{F'C} =$$

$$= (2V)^{-\frac{1}{2}}\,\frac{128\sqrt{\pi}}{7\sqrt{7}}\,\frac{\varepsilon_0^3\alpha_0^{\frac{3}{2}}}{(\varepsilon_0+\alpha_0)^5}(\varepsilon_0^2+\alpha_0^2+5\varepsilon_0\alpha_0)\times$$

$$\times\,\frac{8}{R\varepsilon_0^3}\left[1-\exp(-\varepsilon_0 R)\left(1+\frac{5}{8}R\varepsilon_0+\frac{1}{8}(R\varepsilon_0)^2\right)\right]$$

erhalten wir für (4.3.5), da wir F'-Zustand und Leitungsbandzustand als orthonormal annehmen, mit $M_{l\mu} = 2M_0$

$$(2M_0)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\{l\mu\}} e a_{l\mu} \langle \Psi_{F'}(x_2)\, \Psi_{F'}(x_4) \,|\, S_{\tau,l\mu} \cdot \nabla_{l\mu} C(x, l\mu) \,|\, \Psi_B\, \Psi_F(x_2) \rangle =$$

$$= (2M_0)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\sigma} e a_\sigma g_\sigma \frac{\partial}{\partial R_\sigma} f_{F'}(r) \cdot \frac{\partial}{\partial R_\sigma} f_{F'C}(R_\sigma) \qquad \text{(H.6)}$$

da $\langle \Psi_{F'} | V_a(x) | \Psi_B \rangle$ wegen der s-Symmetrie des F'-Zustandes ebenso verschwindet wie das Matrixelement $\nabla_{l\mu} \varphi(R^0_{l\mu}) \cdot \nabla_{l\mu} \langle \Psi_{F'} | C(x, l\mu) | \Psi_B \rangle$

2. Einfang durch ein α-Zentrum ($L \longrightarrow F^x$)

Hier entfallen, da der angeregte F-Zustand aus s- und p-symmetrischen Funktionen aufgebaut ist, keine Terme. Wir erhalten mit

$$\langle \Psi_{F^x}(x) | C(x, l\mu) | \Psi_B \rangle = \int^1_{F^xB} + \int^2_{F^xB} Y_{10}(\Omega_{l\mu})$$

und

$$\langle \Psi_{F^x}(x) | V_a(x) | \Psi_B \rangle = \int^a_{F^xB} := (2V)^{-\frac{1}{2}} \cdot 32\, eE\, \beta_0 (1+\beta_0^2)^{-\frac{1}{2}} \delta_0^{-\frac{5}{2}}$$

mit den Definitionen

$$\int^1_{F^xB} := \frac{4\sqrt{\pi}}{(2V)^{\frac{1}{2}}} (1+\beta_0^2)^{-\frac{1}{2}} \gamma_0^{-\frac{1}{2}} \left\{ \frac{2}{R\gamma_0} - e^{-\gamma_0 R}\left(1+\frac{2}{R\gamma_0}\right) + \gamma_0 \left[e^{-\gamma_0 R}\left(R + \frac{4}{\gamma_0} + \frac{6}{R\gamma_0^2}\right) - \frac{6}{R\gamma_0^2} \right] \right\}$$

$$\int^2_{F^xB} := \frac{8\pi}{(2V)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{\delta_0^{\frac{5}{2}} \beta_0}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{3}{(R\delta_0^2)} \left\{ \frac{8}{\delta_0^3} - e^{-\delta_0 R}\left(R^3 + \frac{4R^2}{\delta_0} + \frac{8R}{\delta_0^2} + \frac{8}{\delta_0^3}\right) \right\}$$

für (4.3.5)

$$\langle \Psi_{F^x} | \sum_{\{l\mu\}} \chi^e \nabla_{l\mu} \varphi(R^0_{l\mu}) \cdot \nabla_{l\mu} + e a_{l\mu} (2M_0)^{-\frac{1}{2}} S_{\tau,l\mu} \cdot \nabla_{l\mu} \big] C(x, l\mu) \,|\, \Psi_B \rangle +$$

$$+ \langle \Psi_{F^x} | V_a(x) | \Psi_B \rangle =$$

$$= f^{a}_{F^xB} + \sum_{\sigma} g_\sigma \Big[\frac{\partial f^{1}_{F}(\vartheta)}{\partial R_\sigma} \cdot \frac{\partial f^{1}_{F^xB}}{\partial R_\sigma} + \frac{1}{4\pi} \Big(\frac{\partial f^{2}_{F}(\vartheta)}{\partial R_\sigma} \Big(\frac{\partial f^{2}_{F^xB}}{\partial R_\sigma} + \frac{\partial \varphi(R_\sigma)}{\partial R_\sigma} \Big) \Big)$$

$$+ \frac{2}{R_\sigma} f^{2}_{F} f^{2}_{F^xB} \cdot \varphi(R_\sigma) \cdot \frac{1}{4\pi} \qquad \text{(H.7)}$$

Bei der Berechnung der strahlungslosen Ionisierungswahrscheinlichkeit des F'- bzw. F^x-Zentrums treten folgende Übergangswahrscheinlichkeiten auf

$$\langle \Psi_B \mid V_a(r) - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r \mid \Psi_\ell \rangle \qquad \text{(H.8)}$$

$$\sum_{\{l\mu\}} \langle \Psi_B \mid e \Big[a_{l\mu} + a_{l\mu}(1+\lambda_e)^{-1} \mathcal{M}^2_{l\mu} \cdot \nabla_{l\mu} + \frac{1}{e} \chi^e \nabla_{l\mu} \varphi(R^0_{l\mu}) \cdot \nabla_{l\mu}$$

$$+ a_{l\mu}(1+\lambda_e)^{-1} (2M_0)^{-\frac{1}{2}} S_{\tau,l\mu} \cdot \nabla_{l\mu} \Big] C(r, l\mu) \mid \Psi_\ell \rangle \qquad \text{(H.9)}$$

$$\langle \Psi_B \mid \frac{\partial}{\partial Q_i} \Psi_\ell \rangle =: \langle \Psi_B \mid f^{\ell}_{i} \rangle \qquad \text{(H.10)}$$

$\langle \Psi_B \mid$ ist wiederum durch (H.5) gegeben, f^{ℓ}_{i} erhalten wir aus der dynamischen Wellenfunktion Ψ_ℓ. Es ist (vgl. (2.2.31))

$$\Psi_\ell = \Psi^0_\ell - \sum_{\varkappa'\vartheta'} Q_{\varkappa''\vartheta'} \Big[\sum_{\varepsilon=1}^{h_{\varkappa'}} \Psi^{\varepsilon}_{\ell}(n) \Big(\sum_{\varepsilon'} a^{-1}_{\varepsilon\varepsilon'} C(\varkappa\mid\varepsilon') C^{\varkappa''\vartheta''}_{\varkappa\varepsilon'} \Big) \Big] =$$

$$=: \Psi^0_\ell - \sum_{\varkappa''\vartheta''} Q_{\varkappa''\vartheta''} \Big[\sum_{\varepsilon=1}^{h_{\varkappa'}} \Psi^{\varepsilon}_{\ell}(n) \cdot k^{\varkappa''\vartheta''}_{\varepsilon} \Big] \qquad \text{(H.11)}$$

Somit ist

$$f^{\ell}_{i} = - \sum_{\varepsilon=1}^{h_i} \Psi^{\varepsilon}_{\ell}(n) \cdot k^{i}_{\varepsilon} \qquad \text{(H.12)}$$

Die Konstanten k^{i}_{ε} sind in Tabelle 6a bzw. 6b angegeben.

3. Ionisation des F'-Zentrums

(H.8) ist identisch null. Für (H.9) und (H.10) erhalten wir

$$(H.9) = \sum_{\sigma} e a_\sigma q_\sigma \left[f_{CF'} + \frac{\partial}{\partial R} f^{1\,mc}_{F'} \cdot \frac{\partial}{\partial R} f_{CF'} + \frac{\partial}{\partial R} f_{F'}(\vartheta) \cdot \frac{\partial}{\partial R} f_{CF'} \right] \tag{H.13}$$

$$(H.10) = \frac{192}{7\sqrt{7}} \frac{\alpha_0^{\frac{1}{2}} k_\varepsilon^i}{(\alpha_0+\varepsilon_0)^3} (2V)^{-\frac{1}{2}} \left\{ \frac{3(\alpha_0+4\varepsilon_0)}{\varepsilon_0(\alpha_0+\varepsilon_0)} - \frac{15}{\varepsilon_0} - \frac{16\varepsilon_0}{(\alpha_0+\varepsilon_0)^2} - \frac{80\alpha_0\varepsilon_0}{(\alpha_0+\varepsilon_0)^3} \right\} \tag{H.14}$$

mit den Definitionen

$$f_{CF'} := \langle \Psi_B | C(\kappa_1, \mu) | \Psi_{F'}(\kappa_1) \rangle \langle \Psi_F(\kappa_2) | \Psi_{F'}(\kappa_2) \rangle = f_{F'C} +$$

$$+ \frac{(4\pi)^2}{(7\pi)^{\frac{3}{2}}} (2V)^{-\frac{1}{2}} (\alpha_0+\varepsilon_0)^6 \cdot k_\varepsilon^i \left[n_1 \left(\frac{2}{R\varepsilon_0} - e^{-\varepsilon_0 R} \left(1 + \frac{2}{R\varepsilon_0}\right)\right) + \right.$$

$$\left. + n_2 \left(\frac{6}{R\varepsilon_0^2} - e^{-\varepsilon_0 R} \left(R + \frac{4}{\varepsilon_0} + \frac{6}{R\varepsilon_0^2}\right)\right) + n_3 \left(\frac{24}{R\varepsilon_0^3} - e^{-\varepsilon_0 R} \left(R^2 + \frac{6R}{\varepsilon_0} + \frac{18}{\varepsilon_0^2} + \frac{24}{R\varepsilon_0^3}\right)\right)\right]$$

$$n_1 := 24 \left[(\alpha_0+\varepsilon_0)^3 + 3\alpha_0^2\varepsilon_0 - 3\alpha_0\varepsilon_0^2 - \varepsilon_0^3 \right]$$

$$n_2 := 24 \alpha_0^2 \varepsilon_0 (\alpha_0+\varepsilon_0)$$

$$n_3 := 8\varepsilon_0^2 (\varepsilon_0^3 + 6\varepsilon_0^2\alpha_0 + 6\varepsilon_0\alpha_0^2 + \alpha_0^3)$$

4. Ionisation des F^x-Zentrums

Wir erhalten

$$(H.8) = \frac{32\sqrt{\pi}}{(2V)^{\frac{1}{2}}} eE \frac{\beta_0}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}} \delta_0^{-\frac{7}{2}} \left(\delta_0 \left(1 - \frac{k_\beta^i \beta_0}{1+\beta_0^2}\right) + \frac{\delta_0 k_\beta^i}{\beta_0} + \frac{5}{4} k_\delta^i \right) \tag{H.15}$$

$$(H.9) = \sum_{\sigma} e g_\sigma a_\sigma \left\{ f^1_{CF^x} + \left(\frac{\partial}{\partial R} f^{1\,mc}_{F^x} + \frac{\partial}{\partial R} f^1_{F^x}(\vartheta) \right) \frac{\partial}{\partial R} f^1_{CF^x} + \frac{1}{4\pi} \left[f^2_{CF^x} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \left(\frac{\partial}{\partial R} f^{2\,mc}_{F^x} + \frac{\partial}{\partial R} f^2_{F^x}(\vartheta) + \frac{\partial}{\partial R} \varphi(R) \right) \frac{\partial}{\partial R} f^2_{CF^x} + \frac{2}{R^2} \left(f^{2\,mc}_{F^x} + f^2_{F^x}(\vartheta) + \varphi(R) \right) f^2_{CF^x} \right] \right\} \tag{H.16}$$

$$(H.10) = \frac{4\sqrt{\pi}}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}}(2V)^{-\frac{1}{2}}\left\{\frac{6\,k_\gamma^i}{\gamma_0}+\frac{4\,\beta_0}{1+\beta_0^2}\,k_\beta^i\,\gamma_0^{-\frac{3}{2}}\right\} \qquad (H.17)$$

mit den Definitionen

$$f^1_{CF^x} := \frac{4\sqrt{\pi}}{(2V)^{\frac{1}{2}}}\frac{1}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}}\gamma_0^{-\frac{3}{2}}\left\{n_1'\left[\frac{2}{R\gamma_0}-e^{-\gamma_0 R}\left(1+\frac{2}{R\gamma_0}\right)\right]+\right.$$

$$\left.+n_2'\left[e^{-\gamma_0 R}\left(R+\frac{4}{\gamma_0}+\frac{6}{R\gamma_0^2}\right)-\frac{6}{R\gamma_0^2}\right]+n_3'\left[\frac{24}{R\gamma_0^3}-e^{-\gamma_0 R}\left(R^2+\frac{6R}{\gamma_0}+\frac{18}{\gamma_0^2}+\frac{24}{R\gamma_0^3}\right)\right]\right\}$$

$$f^2_{CF^x} := \frac{8\pi}{\sqrt{3}}\frac{\beta_0}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}}\cdot\frac{1}{\delta_0^{\frac{1}{2}}}\cdot\frac{1}{R^2}\left[n_4'\left(\frac{8}{\delta_0^3}-e^{-\delta_0 R}\left(R^3+\frac{4R^2}{\delta_0}+\frac{8R}{\delta_0^2}+\frac{8}{\delta_0^3}\right)\right)\right.$$

$$\left.+n_5'\left[\frac{40}{\delta_0^4}-e^{-\delta_0 R}\left(R^4+\frac{6R^3}{\delta_0}+\frac{20R^2}{\delta_0^2}+\frac{40R}{\delta_0^3}+\frac{40}{\delta_0^4}\right)\right]\right]$$

$$n_1' := \gamma_0\left(1-k_\beta^i\beta_0(1+\beta_0^2)^{-1}\right)+1.5\,k_\gamma^i$$

$$n_2' := \gamma_0^2\left(1-k_\beta^i\beta_0(1+\beta_0^2)^{-1}\right)+3.5\,k_\gamma^i\gamma_0$$

$$n_3' := k_\gamma^i\gamma_0^2$$

$$n_4' := \delta_0\left(1+k_\beta^i\beta_0^{-1}-k_\beta^i\beta_0(1+\beta_0^2)^{-1}\right)+2.5\,k_\delta^i$$

$$n_5' := -\delta_0\,k_\delta^i$$

5. Strahlungsloser Obergang ($F^x \longrightarrow F$)

Hier müssen wir dieselben Matrixelemente berechnen wir in 4. . Da der Zielzustand $\langle \psi_F |$ s-symmetrisch ist, bleibt die Struktur von (H.16) erhalten; wir haben lediglich statt $f^1_{CF^x}$ bzw. $f^2_{CF^x}$ die Funktion $f^1_{FF^x}$ bzw. $f^2_{FF^x}$ einzusetzen. Diese sind folgendermaßen definiert

$$f'_{FF^x} := \frac{8\sqrt{\pi}}{\sqrt{7}} \frac{\gamma_0^{\frac{1}{2}} \alpha_0^{\frac{3}{2}}}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{R(\alpha_0+\gamma_0)^2} \Big\{ n_1' \Big[\frac{2}{\alpha_0+\gamma_0} - e^{-(\alpha_0+\gamma_0)R} \Big(R + \frac{2}{\alpha_0+\gamma_0}\Big)\Big] +$$

$$+ (n_2' + \alpha_0 n_1') \Big[\frac{6}{(\alpha_0+\gamma_0)^2} - e^{-(\alpha_0+\gamma_0)R} \Big(R^2 + \frac{4R}{\alpha_0+\gamma_0} + \frac{6}{(\alpha_0+\gamma_0)^2}\Big)\Big] +$$

$$+ (n_3' + \alpha_0 n_2') \Big[\frac{24}{(\alpha_0+\gamma_0)^3} - e^{-(\alpha_0+\gamma_0)R} \Big(R^3 + \frac{6R^2}{\alpha_0+\gamma_0} + \frac{18}{(\alpha_0+\gamma_0)^2} + \frac{24}{(\alpha_0+\gamma_0)^3}\Big)\Big] +$$

$$+ \alpha_0 n_3' \Big[\frac{120}{(\alpha_0+\gamma_0)^4} - e^{-(\alpha_0+\gamma_0)R} \Big(R^4 + \frac{8R^3}{(\alpha_0+\gamma_0)} + \frac{38R^2}{(\alpha_0+\gamma_0)^2} + \frac{96R}{(\alpha_0+\gamma_0)^3} + \frac{120}{(\alpha_0+\gamma_0)^4}\Big)\Big]\Big\}$$

$$f^2_{FF^x} := \frac{8\sqrt{\pi}}{\sqrt{21}} \frac{\alpha_0^{\frac{3}{2}} \delta_0^{\frac{3}{2}} \beta_0}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{R^2(\alpha_0+\delta_0)^2} \Big\{$$

$$n_4' \Big[\frac{8}{(\alpha_0+\delta_0)^3} - e^{-(\alpha_0+\delta_0)R} \Big(R^3 + \frac{4R^2}{(\alpha_0+\delta_0)} + \frac{8R}{(\alpha_0+\delta_0)^2} + \frac{8}{(\alpha_0+\delta_0)^3}\Big)\Big] +$$

$$+ (n_5' + \alpha_0 n_4') \Big[\frac{40}{(\alpha_0+\delta_0)^4} - e^{-(\alpha_0+\delta_0)R} \Big(R^4 + \frac{6R^3}{\alpha_0+\delta_0} + \frac{20R^2}{(\alpha_0+\delta_0)^2} + \frac{40R}{(\alpha_0+\delta_0)^3} + \frac{40}{(\alpha_0+\delta_0)^4}\Big)\Big] +$$

$$+ \alpha_0 n_5' \Big[\frac{240}{(\alpha_0+\delta_0)^5} - e^{-(\alpha_0+\delta_0)R} \Big(R^5 + \frac{8R^4}{\alpha_0+\delta_0} + \frac{38R^3}{(\alpha_0+\delta_0)^2} + \frac{120R^2}{(\alpha_0+\delta_0)^3} +$$

$$+ \frac{240R}{(\alpha_0+\delta_0)^4} + \frac{240}{(\alpha_0+\delta_0)^5}\Big)\Big]\Big\}$$

Weiter erhalten wir

$$(H.8) = \frac{32}{\sqrt{7}} \frac{\alpha_0^{\frac{3}{2}} \delta_0^{\frac{5}{2}} eE}{(\alpha_0+\delta_0)^5} \frac{1}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}} \Big[n_1'' + \frac{5}{\alpha_0+\delta_0} (\alpha_0 n_1'' + \beta_0 \delta_0 k_\delta^i) -$$

$$- \frac{30}{(\alpha_0+\delta_0)^2} \alpha_0 \delta_0 \beta_0 k_\delta^i \Big]$$

$$n_1'' := \beta_0 \delta_0 \Big(1 - \frac{k_\beta^i \beta_0}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{5}{2} \beta_0 k_\delta^i + k_\beta^i \delta_0\Big) \qquad (H.18)$$

und schließlich

$$(H.10) = \frac{8}{\sqrt{7}} \frac{\alpha_0^{\frac{3}{2}} \gamma_0^{\frac{1}{2}}}{(\alpha_0+\gamma_0)^3} \cdot \frac{1}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}} \left\{ \frac{34^{\bar{c}}_{\gamma}}{(\alpha_0+\gamma_0)^3} (2\alpha_0^3 - 13\alpha_0^2\gamma_0 + 6\alpha_0\gamma_0^2 + \gamma_0^3) \right.$$

$$\left. - \frac{\beta_0\gamma_0}{1+\beta_0^2} 4^{\bar{c}}_{\beta} \left(1 + \frac{3(\alpha_0-\gamma_0)}{\alpha_0+\gamma_0} - \frac{12\alpha_0\gamma_0}{(\alpha_0+\gamma_0)^2}\right)\right\} \qquad (H.19)$$

Dabei haben wir, um die Rechnungen erträglich zu halten, für den Zielzustand $\langle \Psi_F |$ die statische Wellenfunktion $\langle \Psi^0_F |$ eingesetzt. Die auftretenden Ableitungen nach dem Ionenort R sind elementar und wir haben daher darauf verzichtet, sie explizit anzuschreiben. Die weitere Auswertung der Gleichungen (H.7) und (H.13-18) erfolgte numerisch.

I. Kristall- und Rechenparameter von NaCl

Größe	Symbol	Wert	Literatur
Gitterkonstante	d	2.82 Å	/34/
Ionisierungsenergie des F-Zentrums	U_F	1.94 eV	/30/
des F^x-Zentrums	U_F	0.074eV	/32/
des F'-Zentrums	$U_{F'}$	0.95 eV	/33/
effektive Elektronenmasse	m^x	0.61	/32/
Phononenenergie des opt. longt. Zweiges	$\hbar\omega$	0.021eV	/30/
Gitterpolarisierbarkeit	α^g	1.886	/7/
Polarisierbarkeit der Ionenhüllen	α^e	0.902	/14/
Exponent des Austauschpotentials	γ	8	/14/
Brechungsindex	n^x	1.54	/30/

K. Auswertung der Integrale $\int \varrho_\nu(\kappa)\, C(\kappa, l\mu)\, d\kappa$

1. $\int \varrho_F(\kappa)\, C(\kappa, l\mu)\, d\kappa$

Mit

$$\Psi^0_F = (7\pi)^{-\frac{1}{2}} \alpha_0^{\frac{3}{2}} (1+\alpha_0 r) e^{-\alpha_0 r}$$

erhalten wir

$$\int \varrho_F(\kappa)\, C(\kappa, l\mu)\, d\kappa = \frac{1}{R^0_{l\mu}} \left(1 - e^{-2\alpha_0 R^0_{l\mu}} \left(1 + \frac{19}{14}\alpha_0 R^0_{l\mu} + 5(\alpha_0 R^0_{l\mu})^2 + (\alpha_0 R^0_{l\mu})^3\right)\right)$$

sowie

$$\frac{\partial}{\partial R^0_{l\mu}} \int \varrho_F(\kappa) C(\kappa, l\mu)\, d\kappa = -\frac{1}{R^2_{l\mu}} \left[1 - \left(1 + 2\alpha_0 R^0_{l\mu} + 2(\alpha_0 R^0_{l\mu})^2 + \frac{8}{7}(\alpha_0 R^0_{l\mu})^3 + \frac{2}{7}(\alpha_0 R^0_{l\mu})^4\right) e^{-2\alpha_0 R^0_{l\mu}}\right]$$

und

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\partial}{\partial R^0_{l\mu}} \int \varrho_F(\kappa) C(\kappa, l\mu)\, d\kappa = -\frac{4}{7 R^0_{l\mu}} e^{-2\alpha_0 R^0_{l\mu}} \left((\alpha_0 R^0_{l\mu})^2 + 2(\alpha_0 R^0_{l\mu})^3 + (\alpha_0 R^0_{l\mu})^4\right)$$

Wegen $\varrho_{F'}(\kappa) = 2\,\varrho_F(\varepsilon)$ ist dann auch $\int \varrho_{F'} C(\kappa, l\mu)\, d\kappa$ bekannt.

2. $\int \varrho_{F^x}(\kappa)\, C(\kappa, l\mu)\, d\kappa$

Mit

$$\Psi^0_{F^x} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(1+\beta_0^2)^{\frac{1}{2}}} \left\{ \gamma_0^{\frac{3}{2}} (1+\gamma_0 r) e^{-\gamma_0 r} + \beta_0 \delta_0^{\frac{5}{2}}\, r \cos\vartheta_r\, e^{-\delta_0 r} \right\}$$

erhalten wir

$$\int \varrho_{F^x} C(\kappa, l\mu)\, d\kappa = \frac{1}{(1+\beta_0^2)} \left[f^1 + \frac{8}{9}\sqrt{\pi}\, \frac{\beta_0 \gamma_0^{\frac{3}{2}} \delta_0^{\frac{5}{2}}}{(\gamma_0+\delta_0)^6} f^2 Y_{10}(\Omega_{l\mu}) + \sqrt{\frac{\pi}{5}}\, 2\beta_0^2 \delta_0 f^3 Y_{20}(\Omega_{l\mu}) \right]$$

mit

$$f^1 = \frac{1}{R}\left\{1-\left(1+\frac{3}{2}\gamma_0 R+(\gamma_0 R)^2+(\gamma_0 R)^3\right)e^{-2\gamma_0 R}+\beta_0^2\left[1-\left(1+\frac{3}{2}\delta_0 R+(\delta_0 R)^2+\frac{1}{3}(\delta_0 R)^3\right)e^{-2\delta_0 R}\right]\right\}$$

$$f^2 = \frac{24}{R^2}(\delta_0-4\gamma_0)+e^{-(\gamma_0+\delta_0)R}\left[3(\gamma_0+\delta_0)^4 R(\gamma_0 R-1)+6(\gamma_0+\delta_0)^3(3\gamma_0 R-2)+\right.$$

$$\left.+4(\gamma_0+\delta_0)^2\left(15\gamma_0-\frac{8}{R}\right)+\frac{24}{R}(\gamma_0+\delta_0)\left(5\gamma_0-\frac{1}{R}\right)+\frac{120\gamma_0}{R^2}\right]$$

$$f^3 = \frac{3}{(\delta_0 R)^3}-\left(\frac{3}{(\delta_0 R)^3}+\frac{6}{(\delta_0 R)^2}+\frac{6}{(\delta_0 R)}+4+2(\delta_0 R)+\frac{2}{3}(\delta_0 R)^2\right)e^{-2\delta_0 R}$$

mit den Abkürzungen

$$f^1 = \frac{1}{R}\left[f^{11}+f^{12}\right]$$

und

$$f^2 = \frac{24}{R^2}(\delta_0-4\gamma_0)+e^{-(\gamma_0+\delta_0)R}f^{21}$$

sowie

$$\frac{\partial f^{11}}{\partial R} = e^{-2\gamma_0 R}\gamma_0\left(\frac{1}{2}+\gamma_0 R-(\gamma_0 R)^2+2(\gamma_0 R)^3\right)$$

$$\frac{\partial f^{12}}{\partial R} = e^{-2\delta_0 R}\delta_0\left(\frac{1}{2}+\delta_0 R+(\delta_0 R)^2+\frac{2}{3}(\delta_0 R)^3\right)$$

$$\frac{\partial^2 f^{11}}{\partial R\,\partial\gamma_0} = e^{-2\gamma_0 R}\left(\frac{1}{2}+\gamma_0 R+5(\gamma_0 R)^2+6(\gamma_0 R)^3-4(\gamma_0 R)^4\right)$$

$$\frac{\partial^2 f^{12}}{\partial R\,\partial\delta} = e^{-2\delta_0 R}\left(\frac{1}{2}+\delta_0 R+(\delta_0 R)^2+\frac{2}{3}(\delta_0 R)^3-\frac{4}{3}(\delta_0 R)^4\right)$$

$$\frac{\partial f^{21}}{\partial R} = 3z^4(2R\gamma_0-1)+18z^3\gamma_0+\frac{24z^2}{R}+\frac{24z}{R}\left(\frac{2}{R}-5\gamma_0\right)-\frac{240\gamma_0}{R^3}$$

$$\frac{\partial f^{21}}{\partial \gamma_0} = 12 z^3 R^2 (\gamma_0 - \tfrac{1}{R}) + 3 z^4 R^2 + 18 z^2 (3\gamma_0 R - 2) + 18 z^3 R + 24 z (5\gamma_0 - \tfrac{2}{R}) +$$
$$+ 60 z^2 + 24 R^{-1} (5\gamma_0 - \tfrac{1}{R}) + 120 z R^{-1} + 120 R^{-2}$$

$$\frac{\partial f^{21}}{\partial \delta_0} = 12 z^3 R^2 (\gamma_0 - \tfrac{1}{R}) + 18 z^2 (3\gamma_0 R - 2) + 24 z (5\gamma_0 - \tfrac{2}{R}) + \tfrac{24}{R} (5\gamma_0 - \tfrac{1}{R})$$

$$\frac{\partial^2 f^{21}}{\partial \gamma_0 \partial R} = 12 z^3 (2R\gamma_0 - 1) + 6 z^4 R + 54 z^2 \gamma_0 + 18 z^3 + 48 z R^{-2} + 24 R^{-2} (\tfrac{z}{3} - 5\gamma_0)$$
$$- 120 z R^{-2} - 240 R^{-3}$$

$$\frac{\partial^2 f^{21}}{\partial \delta_0 \partial R} = 12 z^3 (2R\gamma_0 - 1) + 54 z^2 \gamma_0 + 48 z R^{-2} + 24 R^{-2} (\tfrac{z}{R} - 5\gamma_0)$$

wobei $z = \gamma_0 + \delta_0$ ist, und

$$\frac{\partial f^3}{\partial R} = \delta_0 f^{13} \quad ; \quad \frac{\partial f^3}{\partial \delta_0} = R f^{13}$$

$$f^{13} = e^{-2\delta_0 R} \left(\frac{9}{(\delta_0 R)^4} + \frac{18}{(\delta_0 R)^3} + \frac{18}{(\delta_0 R)^2} + \frac{12}{\delta_0 R} + 6 + \frac{8}{3} \delta_0 R + \frac{4}{3} (\delta_0 R)^2 \right) - \frac{9}{(\delta_0 R)^4}$$

$$\frac{\partial^2 f^3}{\partial \delta_0 \partial R} = \frac{27}{(\delta_0 R)^4} - e^{-2\delta_0 R} \left(\frac{27}{(\delta_0 R)^4} + \frac{54}{(\delta_0 R)^3} + \frac{54}{(\delta_0 R)^2} + \frac{36}{\delta_0 R} + 18 + \frac{20}{3} \delta_0 R + \frac{4}{3} (\delta_0 R)^2 + \frac{8}{3} (\delta_0 R)^3 \right)$$

lassen sich alle sonst noch benötigten Funktionen durch elementare Ableitungen nach R, δ_0, γ_0 und β_0 gewinnen. Auf die explizite Darstellung möchten wir verzichten.

Literaturverzeichnis

/1/ Stumpf, H.: Quantentheorie der Ionenkristalle, Springerverlag 1961

/2/ Stumpf, H.: Z. Physik 229, 488, 1969

/3/ Stumpf, H.: Phys. cond. Matter 13, 9, 1971

/4/ Stumpf, H.: Phys. cond. Matter 13, 101, 1971

/5/ Stumpf, H.: Phys. cond. Matter 18, 217, 1974

/6/ Heinzel, W.: Phys. cond. Matter 17, 99, 1974

/6a/ Heinzel, W.: Thesis, Universität Tübingen 1973

/7/ Renn, W.: Phys. cond. Matter 17, 233, 1974

/8/ Fraser, S.: Phys. cond. Matter 17, 71, 1974

/9/ Wahl, F.: Z.f. Naturforschung 19a, 620, 1963

/10/ Rampacher, H.: Z.f. Naturforschung 23a, 401, 1968

/11/ Schöll, E.: Diplomarbeit, Institut für Theoretische Physik, Universität Tübingen 1976

/12/ Trautenberg, E.: Phys. cond. Matter 16, 163, 1973

/13/ Sieber, A.-J.: Thesis, Universität Tübingen 1973

/14/ Schmidt, J.: Phys. con. Matter 15, 119, 1972

/15/ Tröster, F.: Diplomarbeit, Institut für Theoretische Physik, Universität Tübingen 1976

/15a/ Tröster, F.: Thesis, Universität Tübingen 1979

/16/ Gross, H., Wahl, F.: Z.f. Naturforschung 14a, 285, 1959

/17/ Kleih, W.: Diplomarbeit, Institut für Theoretische Physik, Universität Tübingen 1977

/18/ Stumpf, H., Wagner, M.: Z.f. Naturforschung 15a, 30, 1960

/19/ Knox, R.S., Gold, A.: Symmetry in the Solid State, W.A. Benjamin Inc.,1964

/20/ Riekers, A., Stumpf, H.: Thermodynamik II, Vieweg 1977

/21/ Haug, A.: Theoretische Festkörperphysik I, Deutike 1964

/22/ Seeger, K.: Semiconductor Physics, Springerverlag 1973

/23/ Tosi, M.P.: Solid State Physics 16, Academic Press 1964

/24/ Messiah, A.: Quantum Mechanics, Amsterdam 1970

/25/ Rojas, I.: Thesis, Universität Tübingen 1978

/26/ Schupfner, H.: Diplomarbeit, Institut für Theoretische Physik, Universität Tübingen 1979

/27/ Bell, W.W.: Special Functions for Scientists and Engineers, D. van Nostrand Company LTD., London 1968

/28/ Ahrenkiel, Brown: Phys. Rev. 136A, 223, 1964

/29/ Redfield, A.: Phys. Rev. 94, 537, 1954
/30/ Gebhardt, W., Kühnert, H.: phys. stat. sol. 14, 157, 1966
/31/ Stumpf, Schuler: Elektrodynamik, Vieweg 1973
/32/ Spinolo, G.: Phys. Rev. 137A, 1495,1965
/33/ Park, K.: Phys. Rev. 140A, 1735, 1965
/34/ Shermann, J.: Chem. Rev. 11, 93, 1932
/35/ Renn, W.: Bericht Deutsche Forschungsgemeinschaft 1977
/36/ Huang, K., Rhys, A.: Proc. Roy. Soc. A204, 406, 1950
/37/ De Martini, F., Grassano, U.M., Simoni, F.: Int. Conference on Colour Centres in Ionic Crystals, Sendai, Japan 1974
/38/ Bosi, L.: Phys. Stat. Sol. (b) 66, 285, 1974
/39/ Stumpf, H.: persönliche Mitteilungen
/40/ Schöll, E.: Thesis, University of Southampton 1977
/41/ Gantmacher, F.R.: Matrizenrechnung, Deutscher Verlag der Wissenschaften
/42/ La Salle, Lefschetz: Die Stabilitätstheorie von Ljapunow, BI 194 , 1967
/43/ Lefschetz, S.: Differential Equations, Geometric Theory, Pure and applied mathematics VI
/44/ Coddington, E.A., Levinson, N.: Theory of Differential Equations, Mc Graw Hill Book, 1955
/45/ Hoffmann, H.J., Stöckmann, F., Tödheide-Haupt U.: phys. stat. sol. (b) 56, 549, 1973
/46/ Lüty, F.: Halbleiterprobleme VI, 238, 1961
/47/ Honda, S., Tomura, M.: J. Phys. Soc. Japan 33, 1003, 1972
/48/ Stiles, L.F., Fontana, M.P., Fitchen, C.B.: Phys. Rev. B2, 2077, 1970
/49/ Crowford, J.H., Slifkin, L.M.: Point Defects in Solids VI Plenum Press New York, 1972
/50/ Mikkor, M., Brown, F.C.: Phys. Rev. 129, 2554, 1963
/51/ Mulazzi, E., Terzi, N.: J. Physics and Chemistry in Solids 28, C4-49, 1967
/52/ Stumpf, H.: Quantum Processes in Semiconductors (in Vorbereitung)
/53/ Wannier, G.H.: Phys. Rev. 117, 432, 1960
/54/ Callaway, J.: Phys. Rev. A134, 998, 1964
/55/ Koss, R.W., Lambert, L.M.: Phys. Rev. B5, 1479, 1972

/56/ Tausendfreund, W.: Zeitschrift f. Physik 269, 11, 1974
/57/ Ohkura, M., Imanaka, K., Kamuda, O., Mori, Y., Iida, T.: J. Phys. Soc. Jap. 42, 1942, 1977

/58/ Imanaka, K., Iida, T., Ohkura, H.: J. Phys. Soc. Jap. 43, 519, 1977
/59/ Grassano, U.M.: Il Nuovo Cimento, 39B, 368, 1977
/60/ Bogan, L.D., Fitchen, D.B.: Phys. Rev. B1, 4122, 1970
/61/ Banaii, N., Jacobs, G.: phys. stat. sol. (b) 77, 707, 1976

Herrn Prof. Dr. H. Stumpf danke ich für die Überlassung des in dieser Arbeit behandelten Themas sowie für viele fruchtbare Anregungen. Besonders war ich darüber erfreut, einen abgerundeten Themenkomplex behandeln zu können und weniger ein isoliertes Problem.

Herrn Dipl. Phys. H. Schupfner danke ich für Gespräche und Diskussionen zur Klärung von Detailproblemen.

Meiner Verlobten Cornelia Kisling danke ich für die moralische Unterstützung sowie für ihre Mühe beim Schreiben des Manuskripts auf der Maschine.

Lebenslauf

Eltern	:	Ingeborg (geb. Hoch) und Erich Kleih, wohnhaft in Dettingen/Erms
10. Dez. 1952	:	geboren in Ravensburg
1955	:	Umzug nach Tübingen
Frühjahr 1959	:	Eintritt in die Volksschule Tübingen
1961	:	Umzug nach Dettingen/Erms; Besuch der dortigen Volksschule
ab Frühjahr 1963:		Besuch des Gymnasiums in Metzingen
26. Jun. 1971	:	Abschluß des Gymnasiums mit dem Abitur
Oktober 1971	:	Beginn des Studiums im Fach Physik im Diplomstudiengang an der Universität Tübingen
Oktober 1972	:	Beginn des Studiums im Fach Geologie im Diplomstudiengang als Zweitstudium
20. Dez. 1973	:	Vordiplom in Physik
21. Apr. 1975	:	Vordiplom in Geologie
4. Nov. 1977	:	Studienabschluß in Physik als Diplom-Physiker. Die Diplomarbeit wurde im Institut für Theoretische Physik der Universität Tübingen angefertigt.
Januar 1978	:	Beginn der Dissertation bei Professor Stumpf auf dem Gebiet der theoretischen Festkörperphysik

Vorlesungen in Physik, Mathematik und Chemie bei:

Stumpf, Schmid, Möllenstedt, Mack, Krüger, Mühleisen, Speidel, Pfister, Baumann, Schief, Gönnenwein, Güttinger, Wahl, Mitter, Wildermuth, Wolf, Hewers, Sohr, Lindner, Ebert

Druck: D. Gräbner, 8602 Altendorf - Tel. 09545/8791